STUDIEN

ÜBER

DIE PHENANTHRENSULFOSÄUREN

INAUGURAL-DISSERTATION

VON

HÅKAN SANDQVIST

UPPSALA 1912
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

STUDIEN

ÜBER

DIE PHENANTHRENSULFOSÄUREN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

MIT GENEHMIGUNG

DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN SEKTION

DER WEITBERÜHMTEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

ZU UPSALA

AGAD. UNIV. BAT. BIBL.

ZUR ÖFFENTLICHEN BEURTEILUNG VORGELEGT

VON

HÅKAN SANDQVIST

FIL. LIC. GESTR.-HELS.

DIE VERTEIDIGUNG WIRD AM 4. MAI 1912 10 UHR VORMITTAGS IM HÖRSAALE DES CHEMISCHEN INSTITUTS STATTFINDEN.

UPPSALA 1912

ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523708_0052

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 4. N:o 33.

Meddelanden från Uppsala Kemiska Laboratorium.

Studien über die Phenanthrensulfosäuren.

Von

HÅKAN SANDQVIST.

Mitgeteilt am 13. März 1912 durch O. WIDMAN und H. G. SÖDERBAUM.

Inhalt.

Seite

Vorwort 2
Einleitung 3
I. **Phenanthen-3-sulfosäure** 10
Theoretischer Teil 10
Experimenteller Teil 16
II. **Phenanthren-2-sulfosäure** 48
Theoretischer Teil 48
Experimenteller Teil 51
III. **Phenanthren-10-sulfosäure** 70
Theoretischer Teil 70
Experimenteller Teil 72
IV. **Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenanthren bei gewöhnlicher Temperatur** 94
Einleitung 94
Versuchsmethoden 98
Fehlerquellen. Genauigkeit 101
Die Versuchsreihen 108
Zusammenfassung der Ergebnisse 116

Vorwort.

Vorliegende Arbeit ist in dem chemischen Universitätslaboratorium in Upsala ausgeführt worden. Dem Vorsteher dieses Laboratoriums, Herrn Professor D:r O. WIDMAN, auf dessen Veranlassung die Arbeit unternommen wurde, spreche ich für die grosse Liebenswürdigkeit, mit der er mir Material und Geräte zu Verfügung gestellt hat, und für manchen guten Rat, meinen herzlichsten Dank aus.

Herrn Fil. Mag. N. PIHLBLAD, der mir mit einigen Kontrollrechnungen und Kollationierungen behülflich gewesen, sowie Herrn A. WERNER, der teilweise die Übersetzung besorgt hat und beim Korrekturlesen behülflich gewesen ist, bin ich auch sehr zu Dank verpflichtet.

Den Herren Praktikanten im organischen Kursus, die mir bei Sulfonierungen oder anderen Arbeiten an die Hand gegangen sind, danke ich hiermit vielmals.

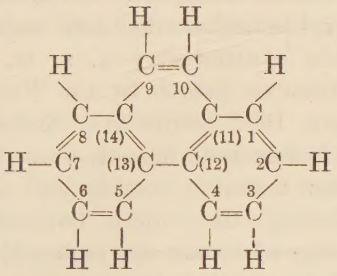
Ausserdem will ich nicht versäumen, für die mir zur Ausführung dieser Arbeit gewährte Unterstützung aus dem SVANBERG'schen Fond (1910), ebenso für das von der Naturvetenskapliga Studentsällskapet zu diesem Zwecke empfangene LINNÉ-Stipendium und den BJURZON'schen Zinsen (1909), an dieser Stelle zu danken.

Upsala im März 1912.

Der Verfasser.

Einleitung.

Von der Entdeckung des Phenanthrens im Jahre 1873 durch FITTIG und OSTERMAYER,[1] GRÆBE[2] und HAYDUCK[3] an ist dieser Kohlenwasserstoff Gegenstand für eine Menge von Untersuchungen gewesen, was ja zu erwarten war, da ein neuer Stammkohlenwasserstoff mit eigentümlicher Konstitution vorlag. Die bereits von den Entdeckern vorgeschlagene Formel



hat sich dabei gut bewährt.

Ein ganz besonderes Interesse hat dieser Kohlenwasserstoff erregt, seitdem v. GERICHTEN und SCHRÖTTER[4] dargetan haben, dass das wichtige Alkaloid *Morphin* ein Phenanthrenderivat ist. Über die Konstitution dieses und anderer Opiumalkaloide, die den Phenanthrenkern enthalten, ist in den letzten Jahren eine gewaltige Literatur entstanden. Auch einige *Corydalisalkaloide* leiten sich von Phenanthren ab. Eine nähere Darstellung dieser Gegenstände findet man z. B. in »Die Alkaloidchemie» von D:r JULIUS SCHMIDT.[5]

Auch als Muttersubstanz für *Reten* (1-Methyl-7-isopropylphenanthren) beansprucht das Phenanthren ein erhebliches

[1] Ann. **166**: 361 (1873).
[2] Ann. **167**: 131 (1873).
[3] Ann. **167**: 177 (1873).
[4] Ber. **15**: 1484 (1882)
[5] Letzte Abteilung (1907—11) Stuttgart 1911.

Interesse, denn Reten ist seinerseits wahrscheinlich Muttersubstanz anderer wichtiger Pflanzenstoffe wie der Abietin- und anderen Harzsäuren und des Cholesterins.

Ausserdem kann es in praktischer Hinsicht von grösstem Werte sein, die Phenanthrenderivate genau zu kennen, denn Phenanthren wird in grossen Mengen aus dem Steinkohlenteer erhalten, hat aber noch keine bedeutendere Verwendung gefunden. Die Wahrscheinlichkeit aber, dass der Fall eintreffen wird, muss ja umso grösser werden, je mehr die schon hergestellten Phenanthrenderivate ihren Eigenschaften nach bekannt werden, als auch dadurch, dass neue dargestellt und studiert werden.

Mit Phenanthren ist auch viel gearbeitet worden. In den letzten Jahren hat besonders J. SCHMIDT über sehr viele Nitro-, Amino-, Brom-, Chlor- und andere Derivate des Phenanthrens und Phenanthrenchinons berichtet. PSCHORR und andere Forscher auf dem Morphiumalkaloidgebiete haben manche Meth- und Äthoxyderivate synthetisiert u. s. w.

Über die Sulfosäuren jedoch ist seit WERNER's[1] sehr schönen Untersuchungen 1902 nichts von Bedeutung erschienen. Dies beruht zweifelsohne teils darauf, dass die WERNER'schen Untersuchungen als ziemlich erschöpfend angesehen worden sind, und teils darauf, dass diese Untersuchungen gezeigt haben, wie schwierig es ist, von den reinen Monosulfosäuren einigermassen befriedigende Ausbeuten zu erzielen. Gerade diese Schwierigkeit ist für die vorliegende Arbeit die wichtigste Triebfeder gewesen.

Die Sulfosäuren eines aromatischen Kohlenwasserstoffes sind ja für den Ausbau der Chemie dieses Stoffes von grundlegender Bedeutung. Teils kann ja die Sulfogruppe gegen viele andere Gruppen direkt oder indirekt vertauscht werden, teils wirkt sie orientierend auf neu eintretende Substituenten ein, und beschränkt dadurch, in Fällen vieler Isomeriemöglichkeiten, die Zahl der entstehenden Körper. In WERNER's Arbeiten haben auch die Sulfosäuren als Ausgangsmaterial für Phenole, Nitrile und ihre Abkömmlinge gedient. Und auf diese ferneren Abkömmlinge, besonders auf die Phenanthrole, ist die meiste Mühe verwendet worden. Die näheren

[1] Ann. **321**: 248, **322**: 135 (1902).

Abkömmlinge der Säuren sind verhältnismässig viel weniger und ziemlich ungleichmässig studiert worden.

Da es für die leichte und sichere Identifizierung der Säuren und für künftige relative Konstitutionsbestimmungen mehrfach substituierter Phenanthrene von grosser Bedeutung ist, dieselben Derivate der verschiedenen Säuren zu kennen, habe ich die Lücken der WERNER'schen Untersuchungen in dieser Hinsicht ausgefüllt und auch einige neue, leicht darzustellende Derivate hinzugefügt. In Tabelle I sind die meisten in dieser Arbeit beschriebenen Phenanthren-mono-derivate (ausser den Salzen) nebst ihren Schmelzpunkten zusammengefasst. Der Übersichtlichkeit halber sind auch einige andere, vorher bekannte, hier nicht beschriebene Derivate mitaufgenommen worden. Diese sind mit zwei Sternchen bezeichnet. Ein Sternchen bedeutet, dass das Derivat hier beschrieben ist, aber ebenfalls früher bekannt war. Die Derivate ohne Sternchen sind die von mir zuerst charakterisierten.

Tabelle I.

Substituent	in Stellung		
	2-	3-	10-
$-SO_2OH$	—	175—177°	174°
$+H_2O$	etwa 150°	120—121°	—
$+2\,H_2O$	—	88—89°	134°
$-SO_2Cl$	156°	111°, 114°*	127°*
chinon d:o	245—246° Zers.	257°	—
$-SO_2Br$	—	140°	—
$-SO_2NH_2$	253—254°	189,5—190°	193,°5
$-SO_2NHC_6H_5$	157—158°	161°**	165°**
$-SO_2OCH_3$	101,°5 u. a.*	119°*	106°
chinon d:o	196—197° 192—192,°5	235°**	—
$-SO_2OC_2H_5$	88,°5	107—108°	108°
$-OH$	169°*	118,°5, 121°*	152°**
d:o *pikrat*	156°	158—159°*	183°**
$-NH_2$	85°**	87,5°*	139°**
$-Cl$	—	70.5—71°, 81°	—

Um die oben erwähnte Schwierigkeit für Erzielung guter Ausbeuten an Monosulfosäuren zu beseitigen, kann man sich zwei Wege denken. Teils Sulfonierung unter solchen Umständen, dass möglichst einheitliche Produkte entstehen, teils verbesserte Methoden, die Sulfosäuren zu trennen.

Beim Betreten des ersten Weges hat man zuerst dafür zu sorgen, dass ein möglichst kleiner Teil des Phenanthrens in Disulfosäuren übergeht. Dies wird durch Sulfonierung mit verhältnismässig wenig Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur erreicht. Dieses Verfahren ist durch die Untersuchungen im Abschnitt IV begründet (siehe Seite 116) und bei der Darstellung der 10-Säure mit gutem Erfolg geprüft (Seite 74) worden. Methoden, welche die Bildung der einen oder anderen Monosulfosäure begünstigen, kennt man nur in sehr beschränktem Masse. Niedere Temperatur begünstigt die Bildung der 10-Säure (vergl. oben!), die bei höherer Temperatur schwindet und mehr 2-Säure Platz macht (Seite 48). Das ist alles. Versuche mit der Chlorsulfonsäure oder dem Dimethylsulfat, die für die Darstellung der 3-Sulfosäure gemacht wurden, hatten keinen besonderen Erfolg. Um auf diesem ersten Wege weiter zu dringen, wäre es nötig, systematische Sulfonierungsversuche zu machen und jedesmal das Gemisch von Isomeren zu analysieren. Versuche, wenigstens die 10-Säure durch Oxydation zu Chinon zu bestimmen, scheiterten daran, dass Chinon gar nicht quantitativ entsteht, worüber eine besondere Untersuchung gemacht wurde (Seite 91). Eine vollständige Analyse ist eine sehr schwierige Sache, besonders da HOLLEMAN's[1] Methode kaum verwendbar ist. Nach dieser Methode konstruiert man Schmelzdiagramme für »künstliche» Mischungen der Isomeren und bestimmt den Gehalt einer »natürlichen» durch Vergleichen ihrer Schmelzverhältnisse mit dem Diagram. Die Phenanthrenderivate zeigen aber sehr grosse Verzögerungsphänomene (vergl. unten), weshalb diese Methode wahrscheinlich nicht verwendet werden kann. Eher würde man durch Dichtebestimmungen von flüssigen Mischungen bei höherer Temperatur (auch nach HOLLEMAN) zum Ziele kommen. Indessen habe ich eine Tatsache gefunden, die möglicherweise eine weit einfachere Analysierungsmethode zulässt. Die Sulfochloride scheinen näm-

[1] Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern. Leipzig 1910.

lich bei ziemlich verschiedenen Temperaturen mit Wasser Phenanthren zu geben. Das 3-Chlorid gibt beim Erhitzen mit der 12-fachen Menge Wasser schon bei 160—170° Phenanthren, während das 2-Chlorid auf 260—280° mit der 20-fachen Menge Wasser erhitzt werden muss. Das 10-Sulfochlorid nimmt eine Zwischenstellung ein, indem es ziemlich früh zu zerfallen beginnt, für einigermassen schnelle Spaltung jedoch eine Erhitzung auf 230° mit der 20-fachen Menge Wasser nötig hat. Da jedoch die Versuche nicht gleichzeitig und mit derselben Menge Wasser angestellt sind, ist eine Nachprüfung wünschenswert. Das Vorhandensein der durch die Spaltung der ersten Säure im Gemisch entstandenen Schwefelsäure kann ja auch die Hydrolyse der übrigen beeinflussen.

Der zweite Weg zu Erhöhung der Ausbeute an Monosulfosäuren, durch ihre, so weit möglich, vollständige Trennung, setzt eingehende Kenntnisse der Eigenschaften ihrer Derivate voraus; denn jede solche Methode muss sich auf die nach irgend welcher Richtung hin vorkommende Verschiedenheit eines Derivates der einen Säure von den der anderen gründen. Sich solche Kenntnisse in allen Beziehungen zu verschaffen, wäre ja ein sehr grosses Unternehmen, es setzt auch das Vorhandensein beliebiger Mengen der reinen Säuren voraus und kann somit nur in beschränktem Masse bewerkstelligt werden.

Man muss zwar in der Praxis beide Wege abwechselnd anwenden und sich dem Ziele durch »sukzessive Approximation» nähern.

Ein grosser Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich eben mit den Eigenschaften der freien Säuren und ihrer Salze. Von besonderem Nutzen ist es, anfänglich etwas über die Löslichkeit der Salze zu erfahren. Bei J. Kunz[1] findet man zwar einige Angaben über die Löslichkeitsverhältnisse einiger Phenanthrensulfonate, diese sind aber unbestimmt und teilweise fehlerhaft. Sie machen somit eine nähere Untersuchung gar nicht unnötig, im Gegenteil. — In Tabelle II sind die Löslichkeiten L, (Gramm wasserfreies Salz in 100 g Wasser bei 20°) und der Kristallwassergehalt, H_2O, einiger Phenanthrensulfonate zusammengestellt.

[1] J. Kunz: Über einige Derivate des Phenanthrens. Inaug.-Dissert Zürich 1902.

Tabelle II.

Salz von	2-		3-		10-	
	H_2O	L	H_2O	L	H_2O	L
H_4N	—	0,37	0	0,26	1 1/2	4,41
K	1/2	0,273	0	0,342	1	0,84
Na	1/2	0,42	1	1,1	2	1,63
Ag	0	0,099	0	0,20	0	0,52
Ca	0	0,024	2	0,083	2	0,30
Ba	1/2	0,016	3	0,03	3	0,13
Mg	6	0,051	4	0,116	5	0,22
Zn	6	0,083	4	0,19	6	0,15
Fe	5	0,044	5	0,2	6	0,16
Pb	1	0,014	3	0,08	4	0,14
Cu	—	0,25	4	0,09	4	0,26

Wie ersichtlich, sind die 2-Salze ziemlich ausnahmslos die schwerlöslichsten, dann kommen die 3-Salze und endlich die 10-Salze, die gewöhnlich viel leichtlöslicher sind als die 3-Salze. Bestimmungen bei höheren Temperaturen sind nur mit den Kaliumsalzen gemacht worden und dabei wurde gefunden, dass sie alle bei 100° etwa 20-mal so leichtlöslich wie bei 20° sind.

Die 2- und 3-Säure habe ich, für die Gewinnung der 2-Säure, durch fraktionierte Kristallisation der Kaliumsalze getrennt. Ein Blick auf die Tabelle II zeigt, dass man mit Hoffnung auf viel rascheren Erfolg mit den Natrium- oder Ferrosalzen[1] zu arbeiten versuchen sollte. Um aus einer Mischung von 2- und 3-Säure die 3-Säure abzutrennen, scheint das Arbeiten mit Kupfersalzen möglich zu sein. Für die Trennung der 10-Säure von der 3-Säure dürfte man wahrscheinlich die Zinksalze mindestens ebensogut wie die Ferrosalze verwenden können.

Beim Ziehen von Schlussfolgerungen aus einer solchen Tabelle muss man jedoch sehr vorsichtig sein, denn in einer Mischung beeinflussen die Salze einander hinsichtlich der Lös-

[1] Die Ferrosalze sind in der Tat von REKNER verwendet (REKNER: Über eine dritte Phenanthrensulfosäure, Inaug.-Dissert. Zürich 1901).

lichkeit und des Kristallisationvermögens stark. Das Experiment muss immer über die Richtigkeit der Folgerung urteilen. Aber um nicht blindlings experimentieren zu brauchen, muss man von solchen systematischen Untersuchungen ausgehen.

Eine andere Ursache für die Unsicherheit solcher Folgerungen sind die grossen und beharrlichen Übersättigungen, die bei den Lösungen der Phenanthrensulfonate vorkommen (vergl. Seite 34), und welcher Erscheinung auch einige Seiten in dieser Arbeit gewidmet sind. Wahrscheinlich beruhen sie auf die Bildung anderer Hydrate der Salze, denn bei vielen von diesen ist nachgewiesen worden, dass einige Kristallwassermoleküle fester am Salze haften als andere, was ja auf die Existenzfähigkeit verschiedener Hydratisationsstufen hinweist. Ungewöhnlich ist die ungemein grosse Trägheit, mit welcher die Hydrate ineinander übergehen.

Diese Trägheit und Neigung zu Überschreitungsphänomenen, die für die Phenanthrenderivate charakteristisch zu sein scheint, macht sich auch bei den Schmelzverhältnissen mancher Derivate bemerkbar. Bestimmt man nämlich den Schmelzpunkt eines solchen Derivates im Kapillärröhrchen, lässt dann die Schmelze erstarren und schmilzt noch mehrere Male, so bekommt man oft abwechselnd um mehrere Grade verschiedene Schmelzpunkte. Auch beim Umkristallisieren bekommt man bisweilen eine neue Modifikation. Diese Erscheinungen sind besonders bei dem Phenanthren-2-sulfosäuremethylester (Seite 66) geschildert. Dort ist auch die Meinung ausgesprochen, dass diese Erscheinungen auf Polymorphie beruhen. Sie sind indessen eine nähere Untersuchung und einen Vergleich mit den von SCHMIDT[1] unter Anderen erwähnten, gleichartigen Erscheinungen, wohl wert. Deutlich ist, dass diese Verhältnisse manchmal Verwirrung verursachen können, wenn es die Identifizierung oder das Beurteilen der Reinheit eines Präparates gilt.

Die freien Säuren sind einander ziemlich ähnlich, jedoch zerfliesst die 3-Säure am leichtesten, die 2-Säure ist die schwerlöslichste und die 10-Säure kristallisiert am besten. Die elektrische Leitfähigkeit ist sehr gross und scheint für die 10-Säure bei kleineren Verdünnungen etwas grösser zu sein als für die übrigen.

[1] Ber. **44**: 1493, 1498 (1911).

Beim Erhitzen über den höchsten Schmelzpunkt hinaus scheinen die Säuren tiefgreifenden Veränderungen anheimzufallen, die möglicherweise derselben Art sind, wie die, welche beim Schmelzen von Ammoniumphenanthren-10-sulfonat beobachtet worden sind. Dieses Salz geht nämlich dann in 2-Sulfonat, Disulfonat und Phenanthren über (vergl. Seite 88).

Wenn jetzt auch erwähnt wird, dass es mir gelungen ist, das Bromatom in 10-Bromphenanthren gegen die Sulfogruppe auszutauschen (vergl. Seite 72), dürften die wichtigsten Resultate und Aufschläge in den Abschnitten über die 3-, 2- und 10-Säure erwähnt sein. Über noch eine Reihe kleinerer Funde ist in den experimentellen Teilen berichtet worden. Die Resultate der vierten Abteilung, über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenanthren bei gewöhnlicher Temperatur, sind am Ende dieser Untersuchung gesammelt angeführt.

I. Phenanthren-3-sulfosäure.

Theoretischer Teil.

Die 3-Sulfosäure enthält die Sulfosäuregruppe in Metastellung zur Diphenylbildung und in Parastellung zur »Brücke». Diese Säure ist am leichtesten zugänglich und bisher am gründlichsten studiert worden. Sie entsteht durch die Behandlung von Phenanthren mit konzentrierter Schwefelsäure sowohl bei niederer als auch höherer Temperatur, und es ist deshalb wahrscheinlich, dass schon GRAEBE[1] sie in seiner Sulfonierungsmasse gehabt hat. Die Säure, welche er daraus (in Form von Salzen) isoliert hat, braucht dagegen, wie weiter unten gezeigt werden wird, nicht die 3-Säure gewesen zu sein. SIEMIENSKY und REIH's[2] erhielten Kalisalze, welche beim Schmelzen mit Kaliumhydrat dem Anscheine nach einheitliche Phenanthrole mit Schmelzp. 112° gaben. Diese haben sich indessen nach NEY's[3] Meinung als Mischungen aus 3-Derivate mit anderen Isomeren erwiesen. Auch SCHULTZ[4] dürfte nach

[1] Ann. **167**: 152 (1873).
[2] Ber. **10**: 1252 (1877).
[3] NEY, A. Inauguraldissertation, Zürich 1902 S. 28.; Ann. **321**: 309 (1902).
[4] Ann. **196**: 12 (1879).

einem Kontrollversuche von M. KUNZ[1] eine Mischung von 3- und 10-Derivaten gehabt haben.

JAPP[2] dagegen scheint schliesslich zu ziemlich einheitlichen Produkten gelangt zu sein. Er stellte Carbonsäuren aus zwei Sulfosäuren her, welche er α- und β- benannte und die Carbonsäure aus α-Sulfosäure hat KUNZ[3] später als 3-Derivat bewiesen, weshalb auch die α-Sulfosäure ein 3-Derivat ist. Dass diese mit GRAEBE's[4] Säure, welche von späteren Forschern auch α-Säure genannt worden, identisch ist, zu dieser Annahme ist kein zwingender Grund vorhanden. Denn keiner von diesen hat bei seinen Produkten die einzigen von GRAEBE für seine Säure angegeben, charakteristischen Konstanten festgestellt, nämlich den Wassergehalt bei Ca- und Pb-Salzen, 4 resp. 2 H_2O. Dagegen habe ich bei den Ca- und Pb-Salzen der 3-Säure 2, resp. 3 H_2O gefunden. Da jedoch diese Salze mit verschiedenem Wassergehalt kristallisieren können, ist es jedenfalls möglich, dass GRAEBE's Säure die 3-Säure gewesen sein kann, wie z. B. WACK[5] behauptet auf Grund der Ähnlichkeit zwischen den Kristallformen bei GRAEBE's Phenanthrol und dem 3-Phenanthrol.

Die 3-Säure, sowie andere Derivate sind dann unter WERNER's[6] Führung von einer grossen Anzahl Forscher studiert worden. Die haben sich zuerst auch mit der Konstitution der Säure beschäftigt. Dabei haben sie das, bei der Schmelzung des Kalisalzes mit KOH entstehende, in weisse Nadeln mit Schmelzp. 122—123° kristallisierende Phenanthrol als Standardsubstanz für die Charakterisierung[7] dieser Säure angewandt. LÖWENSTEIN[8] hat durch Vergleich zwischen dem hierhergehörenden Phenanthrolchinon und einem von ANSCHÜTZ und MEYER[9] aus Nitrophenanthrenchinon dargestellten, welches, wie STRASBURGER[10] bewiesen, die Nitrogruppe in Parastellung zur Diphenylbindung hat, d. h. 2-Derivat ist,

[1] Untersuchungen über Phenanthren, Berlin 1902. S. 124; Ann. **321:** 261 (1902).
[2] Chem. soc. **37:** 86 (1880); Ber. **13:** 573 (1880).
[3] L. c. S. 129; Ann. **321:** 326 (1902).
[4] wie KUNZ L. c. S. 31 andeutet und WERNER u. a. behaupten; Ann. **321:** 266 (1902).
[5] WACK A.: Inauguraldissertation, Zürich 1900.
[6] Ann. **321:** 248; **322:** 135 (1902),
[7] LÖWENSTEIN, B., Inauguraldissertation, Zürich 1898, S. 35. WACK L. c. S. 27.
[8] L. c. S. 25.
[9] Ber. **18:** 1942 (1885).
[10] Ber. **16:** 2346 (1883).

gefunden, dass fragliches Phenanthrol kein 2-Derivat sein kann.

Dann hat WACK[1] auf Grund der Verhältnisse der durch Kondensation zwischen Phenanthrol und Diazoverbindungen erhaltenen Farbstoffe, beim Vergleich mit analogen der Naphtolderivate, es für glaublich gehalten, dass ein wirkliches α-Derivat, d. h. mit dem Substituent in 1- oder 4-Stellung vorliege. Und dies glaubte FREY[2] aus dem Grunde bestätigen zu können, weil beim Erhitzen des phenanthrenchinonsulfosauren Kali mit Kalilauge Diphenylenketon unter Abspaltung der Sulfosäuregruppe gebildet wird. Diese Abspaltung war man der Meinung, beruhe darauf, dass die Sulfosäuregruppe in Orthostellung zum Chinonkerne stand. Also sollte ein 1-Derivat vorliegen.

Die Schlusssätze von FREY und WACK haben sich jedoch als falsch erwiesen, als PSCHORR seine Phenanthrensynthese für die Darstellung von 3-Phenanthrol anwendete. PSCHORR[3] synthetisierte Phenanthren auf folgende Weise. Durch PERKIN's Synthese kann aus phenylessigsaurem Natrium und *o*-Nitrobenzaldehyd α-Phenyl-*o*-nitrozimtsäure dargestellt werden, welche amidiert und diazotiert wurde. Durch Schütteln dieser Diazoverbindung mit Kupferpulver wurden Wasser und Stickstoff abgespaltet und es trat eine Ringschliessung ein, welche die von JAPP[4] gefundene und ihrer Konstitution nach bestimmte Phenanthren-10-carbonsäure ergab, aus welcher durch Destillation Phenanthren erhalten wurde. Nachdem also bewiesen war, dass durch genannte Ringbildung wirklich Phenanthren und Phenanthrenderivate entstehen, hat man in seiner Hand ein sicheres, wenn auch in den meisten Fällen sehr umständliches Mittel für die Konstitutionsbestimmungen von Phenanthrenderivaten.

PSCHORR und andere haben auch eine grosse Anzahl Phenanthrenderivate synthetisiert, von welchen hier einige angeführt werden, die mit den aus Phenanthren gewonnenen und zu der Serie der hier behandelten Sulfosäure gehörigen Derivaten identisch sind, und somit bewiesen, dass in Frage kommende Serie eine 3-Serie ist und speziell, dass das aus Sulfosäure gewonnene Phenanthrol mit Schmelzp. 122—123°

[1] L. c. S. 16.
[2] FREY: Inaugural-dissertation, Zürich 1900. S. 33—36.
[3] Ber. **29**: 496 (1896).
[4] Chem. Soc. **37**: 84; Ber. **13**: 573 (1880).

3-Phenanthrol ist. Diese Derivate sind: I: Methoxyphenanthren, II: Methoxyphenanthrenchinon, III: Äthoxyphenanthrenchinon und IV: Phenanthrol.

PSCHORR[1] stellte 3-Methoxyphenanthren aus *o*-Nitrobenzaldehyd und *p*-Methoxyphenylessigsäure dar, welche aus *p*-Nitrobenzylcyanid durch Überführung der Nitrogruppe in die Methoxygruppe und darauffolgendes Verseifen der Cyangruppe gewonnen worden ist. Das Methoxyphenanthren war ein in Blätter kristallisierender Körper, mit Schmelzp. 63°. WACK[2] fand, dass der Methyläther des bei 123° schmelzenden Phenanthrols dieser Serie ein in breiten Blättern kristallisierender Körper mit Schmelzp. 61° ist.

Die Oxydationsprodukte dieser Körper, 3-Methoxyphenanthrenchinon schmelzen (PSCHORR's synthetisches) bei 208° und (das Methylphenanthrol, M. KUNZ[3]) bei 204°—205°.

Synthetisches 3-Äthoxyphenanthrenchinon[4] schmilzt bei 205°, solches aus Phenanthrol laut KUNZ[5] bei 207°—208°.

Schliesslich haben PSCHORR und SUMULEANU[6] durch Behandlung von synthetischem 3,4—Dimethoxyphenanthren (Dimethylmorphol) mit Jodwasserstoff ein Oxyphenanthren mit Schmelzp. 118°—119° erhalten. Dieses Phenanthrol dürfte auf Grund seiner Bildungsweise eher als ein 4-Derivat[7] angesehen werden. Deshalb haben PSCHORR und JAECKEL[8] 4-Methoxyphenanthren, 4-Acetoxyphenanthren u. a. besonders synthetisiert und gezeigt, dass diese genau von den aus Phenanthrol mit Schmelzp. 118°—119° erhaltenen, analogen Derivaten getrennt sind, weshalb dieses ein 3-Phenanthrol sein muss. Nun ist zwar im Schmelzpunkt ein Unterschied von 4° zwischen diesem und LÖVENSTEIN's[9] Phenanthrol, aber die Schmelzpunkte bei ihren Acetylderivaten differieren nur um einen Grad und ihre Identität kann also kaum angezweifelt werden.

Durch diese nun referierten Arbeiten ist doch streng genommen nichts anderes bewiesen worden, als dass die aus

---

[1] Ber. **33**: 170 (1900).
[2] L. c. S. 48; Ann. **321**: 283 (1902).
[3] L. c. S. 142; Ann. **322**: 145 (1902).
[4] SCHERRER, Inaugural-Dissertation, Zürich (1902); Ann. **322**: 148 (1902).
[5] L. c. S. 145: Ann. **322**: 147 (1902).
[6] Ber. **33**: 1821 (1900).
[7] Ber. **33**: 1812 (1900).
[8] Ber. **33**: 1826 (1900).
[9] L. c. S. 35, 36; Ann. **321**: 291 (1902).

Phenanthrol derivierenden Verbindungen der 3-Serie angehören. Wie weit die Sulfosäure selbst und die daraus ohne dazwischenkommende Schmelzung mit Kali, erhaltenen Derivate dieselbe Konstitution haben, kann ja zweifelhaft sein, da ja Umlagerungen beim Schmelzen mit Kali nicht gerade selten sind. Gegen die Annahme einer solchen Umlagerung spricht zwar das von mir gefundene Verhältnis, dass dasselbe Phenanthrylamin durch Schmelzung von Kalisalz mit Natriumamid entsteht, wie durch die Behandlung des Phenanthrols mit Ammoniak. Da jedoch auch bei Natriumamidschmelzung leicht Umlagerungen stattfinden,[1] so ist auch dieses Verhältnis kein strenger Beweis. Man sollte sich also denken können, dass zwei oder mehrere Sulfosäuren beim Schmelzen mit Kali dasselbe Phenanthrol erzeugen und es sind auch Fakta vorhanden, welche darauf hinweisen.

So habe ich gefunden, dass das aus Kalisalz dargestellte Sulfochlorid nicht ganz einheitlich ist, und dass deshalb solches rein in unbefriedigender Ausbeute gewonnen wird. Schmilzt man dagegen das Salz mit Kali, so erhält man eine sehr gute Ausbeute an Phenanthrol. Von grösserer Wichtigkeit ist indessen, dass LÖWENSTEIN[2] eine freie Sulfosäure mit Schmelzp. 199°—201° isoliert hat, deren Kalisalz Phenanthrol mit Schmelzpunkt 123° ergibt. Diese hat er durch Sulfonierung bei 100° und Oxydation der Disulfosäuren mit Chromsäure in geringer Menge als in Blättern kristallisierendes Bariumsalz erhalten, aus dem die Säure mit Schwefelsäure freigemacht worden. Das Kaliumsalz der Säure kristallisiert auch in Blättern. Weder die Blattform der Salze noch weniger die Darstellungsweise berechtigt à priori zur Einreihung dieser Säure in die 3-Serie, da deren Zusammenhang mit anderen zu dieser Serie gezählten Derivaten auf keinerlei Weise bewiesen ist. Aber da sie, wie gesagt, beim Schmelzen mit Kali ein Phenanthrol mit Schmelzp. 123° gibt, so ist sie als 3-Säure identifiziert worden. Die von mir dargestellte freie Sulfosäure dagegen, welche auf Grund unten angegebener Ursachen unzweifelhaft zur selben Serie wie die mit 3- bezeichneten Derivate gehört und welche beim Schmelzen mit Kali das gleiche Phenanthrol wie LÖWENSTEIN's gibt, hat ganz andere Schmelz-

[1] SACHS: Ber. **39**: 3006 (1906).
[2] L. c. S. 19 und 30.

punktverhältnisse, über welche im experimentellen Teile berichtet werden wird.

Ausser der oben angedeuteten Erklärung dieses Widerspruches kann ja auch eine andere gedacht werden, nämlich, dass LÖWENSTEIN's Angabe fehlerhaft ist; sie ist auch nicht in WERNER's Zusammenstellung dieser Arbeiten mitaufgenommen worden.[1]

Wenn es also auch nicht als voll bewiesen angesehen werden darf, dass die Sulfosäure, ihr Chlorid, Ester u.s.w. wirklich 3-Derivate sind, so ist dennoch Grund vorhanden, bis das Gegenteil bewiesen, diese Bezeichnung für die Verbindungen beizubehalten, welche aus dem sulfosauren Kaliumsalze derivieren, welches bei Schmelzung mit Kali 3-Phenanthrol erzeugt und beim Schmelzen mit Natriumamid 3-Phenanthrylamin. Bevor ich auf meine experimentellen Arbeiten übergehe, bleibt noch nach, in Kürze die (in dem experimentellen Teile ausführlicher behandelten) Fakta aufzuzählen, welche geeignet sind, zu erhärten, dass die von mir studierten Derivate wirklich 3-Derivate in dieser Meinung sind.

1:o Ausgangsmaterial für alle hier beschriebenen Verbindungen ist so gen. 3-sulfosaures Kali, »Blättchensalz», gewesen, welches nach der von M. KUNZ[2] angegebenen Methode zubereitet worden ist.

2:o Durch Schmelzung mit Kali habe ich hieraus eine gute Ausbeute an Phenanthrol mit Schmelzp. 121° und 118,°5 erhalten, welches aus Benzol + Ligroin in langestreckten, oft rechteckigen und in Bündeln gesammelten Blättern kristallisiert. Sehr leicht löslich in Alkohol. LÖWENSTEIN's[3] Phenanthrol schmilzt bei 122°—123°, in Alkohol wenig lösliche Nadeln. WACK's[4] schmilzt bei 122°—123° und ist in Alkahol leicht löslich. PSCHORR's[5] Präparat schmilzt bei 118°—119°, bildet in Bündeln gesammelte Nadeln, leicht löslich in Alkohol. KUNZ[6] erwähnt dasselbe Phenanthrol mit Schmelzp. 121°. Grösserer Gewissheit halber habe ich aus meinem Phenanthrol das Pikrat dargestellt und gefunden, dass dies ein in orangeroten, undeutlichen Nadeln, kristallisierender Körper mit

[1] Ann. **321:** 267 (1902).
[2] L. c. S. 120; Ann. **321:** 263 (1902).
[3] L. c. S. 35 } Ann. **321:** 282 (1902).
[4] L. c. S. 27 }
[5] Ber. **33:** 182 (1900).
[6] L. c. S. 125; Ann. **321:** 260 (1902).

Schmelzp. 158°—159° ist. FREY[1] beschreibt dieselbe Verbindung als ein orangegelbes Kristallpulver mit Schmelzp. 159°.

3:o Bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid gibt das in 1:o genannte Salz ein Sulfochlorid mit Schmelzp. 110°—111° und 114°, welches in zu Bündeln zusammengefügten, mehr oder weniger langgestreckten, gelblichen Blättern, sowie auch in grossen Tafeln von rhombischem Querschnitt kristallisiert. FREY[2] beschreibt genannte Verbindung als in grossen, gelblichen Blättern oder feinen Nadeln kristallisierend und bei 108,5° schmelzend.

4:o Beim Kochen mit Dimethylsulfat gibt das Ausgangssalz in weisse Blätter kristallisierenden Methylester, welcher bei 119° schmilzt. M. KUNZ[3] beschreibt den Ester als eine weisse, kristallinische Verbindung mit Schmelzp. 119°—120°.

5:o Beim Schmelzen mit Natriumamid gibt das Ausgangssalz ein Phenanthrylamin mit Schmelzp. 86°—87°. WERNER und KUNZ[4] haben aus 3-Phenanthrol und Ammoniak ein bei 87,5° schmelzendes 3-Phenanthrylamin dargestellt.

Vorgenannte fünf Punkte dürften vollkommen beweisen, dass ich dieselbe Serie Derivate unter Behandlung gehabt habe, welche nach den Arbeiten WERNER's und seiner Schüler unter dem Namen 3-Serie bekannt ist. Im übrigen kommen im experimentellen Teile Versuche vor, welche den gegenseitigen Zusammenhang zwischen den verschiedenen Derivaten und ihrer Einheitlichkeit weiterhin bekräftigen.

Experimenteller Teil.[5]

Das Ausgangsmaterial.

Anfangs wurde »Phenanthren gerein.» von KAHLBAUM verwendet. Eine graubraune Masse von teerartigem Geruch, sintert bei c:a 80° und schmilzt bei 87°—98°. Kann nicht gut direkt durch Umkristallisation oder Destillation gereinigt werden. Dagegen führte folgendes Verfahren zu einem guten Resultate.

[1] L. c. S. 75; Ann. **321**: 283 (1902).
[2] L. c. S. 46; Ann. **321**: 268 (1902).
[3] L. c. S. 125; Ann. **321**: 269 (1902).
[4] Ber. **34**: 2524 (1901); Ann. **321**: 314 (1902).
[5] Die meisten in dieser Abteilung beschriebenen Derivate sind in den Ann. **369**: 104 (1909) kurz charakterisiert.

500 g feingeriebenes »Phenanthren gerein.» wurden mit 300 ccm 96% Alkohol geschüttelt, abgesaugt und mit weiteren 150 ccm gewaschen. Dies wurde einmal mit 200, resp. 100 ccm Alkohol wiederholt. Durch diese Waschung wurden hauptsächlich teerartige Bestandteile bis zu einer Menge von 15% des Rohphenanthrens ausgelöst und eine ziemlich weisse, mehr geruchfreie Masse bleibt nach. Diese schmilzt nach vorhergehendem Sintern ungefähr bei 100°—115° und ist also noch lange nicht rein. Sie kann jedoch durch eine partielle Oxydation gereinigt werden. Diese Oxydation kann mit Chromsäure in Eisessiglösung bewerkstelligt werden, aber bequemer ist es, sie mit Salpetersäure in Alkohollösung auszuführen. Man löst da 500 g der gewaschenen und abgesaugten Masse in 3 l Alkohol und kocht 4 bis 5 Viertelstunden mit 55—65 g Salpetersäure (1,4).

Nach dem Filtrieren und Erkalten kristallisiert ein Körper, welcher nach einer weiteren Umkristallisation aus 1 $^2/_3$ l Alkohol einen Schmelzp. von 96°—99° aufweist und aus grossen, gelblichbraunen Blättern besteht. Auf diese Weise wurden aus 4,2 kg »Phenanthren gerein.» 2 kg nahezu reines Phenanthren und $^3/_4$ kg mit Schmelzp. 90°—95° gewonnen und ausserdem verschiedene nicht untersuchte Nebenprodukte bis zu einem Gewichte von 1 $^1/_2$ kg.

Da dieser Reinigungsprozess doch recht beschwerlich ist, wurde später »Phenanthren» von KAHLBAUM, nahezu rein weisse Schuppen mit Schmelzp. 96° verwendet. (Durch Regeneration aus dem Pikrate gewonnenes, reines Phenanthren schmilzt bei 99°.)

Sulfonierung.

Für die Gewinnung des Materiales zum Studium anfänglich der 3-Sulfosäure und ihrer Derivate wurde nun obenstehendes, erstes Ausgangsmaterial einer Sulfonierung nach M. KUNZ[1] unterworfen. Mit grossen Quantitäten auf einmal, z. B. 0,5 kg Phenanthren zu arbeiten, ist wegen der grossen Lösungen, welche warm gehalten werden müssen, nicht geeignet. Es passiert oft bei Versuchen in diesem Massstabe, dass das Ganze unbegreiflicherweise misslingt, so dass keine

[1] L. c. S. 120; Ann. **321**: 263 (1902).

Ausbeute erzielt wird. In der letzten Zeit habe ich deshalb folgende Arbeitsweise angewendet.

100 g Phenanthren wird unter Umrühren 4 ½—5 Stunden mit 120 g reiner konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) auf 120°—130° erhitzt, wobei sich SO_2-Geruch bemerkbar macht. Danach wird die Sulfonierungsmasse in 3—4 l kochendes Wasser gegossen, wobei keinerlei Schaum oder SO_2-Entwicklung auftritt. Die Lösung wird nun fortwährend kochend heiss mit Bariumcarbonat neutralisiert, wozu gewöhnlich 160—190 g — im Mittel 180 g — aufgehen, und nachher durch ein Tuch filtriert. Das Bariumsulfat wird wieder in kochendes Wasser gebracht und auf diese Weise zweimal in 2—3 l Wasser ausgekocht. In den vereinigten Filtraten, welche die ganze Zeit warm gehalten worden sind, wird nun das Barium mit der eben nötigen Menge Schwefelsäure ausgefällt, wozu 70—110, im Mittel 94 ccm 22%-iger Säure aufzugehen pflegen. Das Bariumsulfat wird abfiltriert und das Filtrat mit gewöhnlich 80—140, im Mittel 106 g 25%-iger Kalilauge nahezu neutralisiert. Nach starker Konzentration fällt ein blättriges Kaliumsalz aus der weinroten, blaugrün fluoreszierenden Mutterlauge aus. Nach einer Umkristallisation ist dieses Salz ziemlich rein. Die Ausbeute wird im Durchschnitt 14,4 g, aber sie variiert recht bedeutend. Von 14 Sulfonierungen gaben 3 weniger als 10 g, 9 zwischen 10 und 20 g, und 2 über 20 g. Während des Sulfonierens sublimiert kein Phenanthren weg und kommt im gewöhnlichen Falle auch kein unangegriffenes in dem beim Neutralisieren entstandenen Bariumsulfate vor. Alles Phenanthren wird zu Mono-, Di- und möglicherweise auch zu Polysulfosäuren[1] sulfoniert.

Um von der gegenseitigen Menge der Mono- und Disulfosäuren, deren Bariumsalze bei dieser Arbeitsmethode sich auflösen, eine Vorstellung zu erhalten, habe ich 20 g Phenanthren in der obenangegebenen Weise sulfoniert, neutralisiert, und filtriert. Aber dann wurde das Filtrat bis zur Trockenheit eingeengt, wobei 31,4 g wasserfreie Bariumsalze gewonnen wurden. Durch Abrauchen mit Schwefelsäure wurde konstatiert, dass die Mischung, vorausgesetzt, dass

[1] Es ist mir gelungen aus der Mutterlauge in Form von Chloriden in kleinen Mengen, vielleicht 4, aber sicher 2 Disulfosäuren zu isolieren, welche durch ihre Chloride mit Schmelzp. 181° und 230°—233° charakterisiert sind.

sie nur aus Mono- und Disulfonat zusammengesetzt war, zu 30% aus Monosulfonat bestand, d. h. c:a 10 g Monosulfonat und 21,4 g Disulfonat enthalten sollte. Wäre Polysulfonat vorhanden, würde dieses deutlich so wirken, dass der gefundene Bariumgehalt einen zu niedrigen Wert des Monosulfonatgehaltes angibt. Der gefundene Wert ist mit anderen Worten ein Minimalwert. Die 10 g Bariummonosulfonat entsprechen 5,5 g Phenanthren, die 21,4 g Disulfonat 8,1 g Phenanthren. Der Rest des Kohlenwasserstoffs existiert zum grossen Teil als schwerlösliche Bariumsalze im Bariumsulfat. (Vergl. ferner das Kapitel über die 2-Phenanthrensulfosäure, Seite 51, und das Kapitel über Sulfonierungen bei gewöhnlicher Temperatur, Seite 105.) Die 5,5 g Phenanthren entsprechen ihrerseits 9,15 g Kaliummonosulfonat. Das heisst, von 100 g Phenanthren sollte man wenigstens 45,8 g Kaliummonosulfonat erhalten, während man wie oben ausgeführt im Mittel 14,4 g oder im besten Falle 26 g Kalium-3-sulfonat bekommt. Dies beruht auf das Vorkommen von anderen Monosulfonaten, besonders 2-Sulfonat.

Die Sulfonierungsversuche mit Chlorsulfosäure nach PSCHORR[1] und mit Dimethylsulfat, welches beim Sulfonieren von Naphtalin 60% der theoret. Ausbeute gibt, haben zu keiner besseren Ausbeute an 3-Sulfosäure geführt als KUNZ' Methode. Versuche mit schwächerer Schwefelsäure und stärkerem Erhitzen, sowie mit $KH_3(SO_4)_2$, welches für das Sulfonieren von Anthracen[2] angewandt worden ist, gaben noch schlechtere Resultate.

Es ist auch nicht gelungen mit anderen Mitteln, wie $Zn(OH)_2$, den Schwefelsäureüberschuss in Form von leicht löslichem Sulfat aus KUNZ' Sulfonierungsgemisch zu entfernen.

Phenanthren-3-sulfosäure.

$$C_{14}H_9SO_3H + 2\frac{1}{2}H_2O$$

Die Sulfosäure *entsteht* langsam bei Einwirkung von Wasser auf das Sulfochlorid, schnell und unter Wärmeentwicklung, wenn zu einer Pyridinlösung von dem Sulfochlorid

[1] Ber. **34**: 4004 (1901).
[2] C. 1894: I: 704 und 1900: II: 883 (D. R. P.).

Wasser hinzugesetzt wird. Auch beim Kochen mit Alkohol bildet sich neben Äthylester freie Säure.

Freie Säure ist auf zweierlei Weise *dargestellt* worden.

1:o Das Sulfochlorid wurde etwa 10 Stunden mit Wasser gekocht. Die Flüssigkeit wurde filtriert und abgedampft, bis sie nahezu trocken war, worauf der Prozess durch Zusatz von Wasser und Abdunsten (auf Wasserbad) wiederholt wurde. Dann wurde die Säure verdünnt bis sie ungefähr 10%-ig wurde. Sie war nun ziemlich stark gelbbraun und nicht völlig chlorfrei. Diese Säure ist es, welche, wo nichts anderes gesagt wird, zur Darstellung der Salze angewendet worden ist. Durch Verdampfen im Exsikkator wurde die Säure in fester Form gewonnen.

2:o Ferner wurde die Säure aus Bariumsalz verschiedenen Ursprungs dargestellt. Teils aus Bariumsalz der oben genannten Säure, teils aus solchem durch Umsetzung zwischen warme Lösungen von Kaliumsalz und Bariumchlorid gewonnen. Derselbe Körper wurde in allen drei Fällen erhalten. Das Bariumsalz wurde in kochendem Wasser gelöst, wonach etwas weniger als die berechnete Menge Schwefelsäure dazugesetzt wurde. Das Bariumsulfat wurde abfiltriert und das Filtrat sehr stark konzentriert, worauf eine kleine Quantität Bariumsalz abfiltriert wurde. Der Rest des Wassers wurde über Schwefelsäure verdunstet und es blieb eine nahezu weisse, an den Rändern gelbbraune, seidenglänzende Masse nach. Diese ist in Wasser äusserst leicht löslich, von stark saurem und bitterem Geschmack. In kochendem Benzol ist sie ziemlich löslich, in kaltem dagegen so gut wie unlöslich, weshalb sie zweckmässig durch Umkristallisation aus Benzol gereinigt wird. Hierdurch erhält man sie als weisse Kristallschuppen.

Das Gemisch zweier Hydrate, welches man gewöhnlich bei der Umkristallisation erhält, geht über Schwefelsäure äusserst langsam und vielleicht niemals vollständig in eine Säure mit Schmelzp. 120°—121° über. Beim Erhitzen auf 60°—65° vollzieht sich diese Umwandlung schon in einigen Stunden. Beim Erwärmen über 86°, rascher bei höherer Temperatur (117°, 121°, 162°) bekommt man eine Säure, welche bei 175°—177° schmilzt. Wird diese weiterhin über den Schmelzpunkt erhitzt, geht sie allmählich in einen blaugrünen Sirup über, welcher in Wasser zu einer stark fluo-

reszierenden, trüben Flüssigkeit aufgelöst wird, die nach längerer Zeit ein feines Sediment absetzt.

Steht Säure mit Schmelzp. 120°—121° oder 175°—177° an einer Luft mit geeignetem Feuchtigkeitsgehalt, geht sie in eine Säure mit Schmelzp. 88°—89° über, welche ihrerseits in der oben angegebenen Weise in die früheren Formen übergeführt werden kann. An mit Wasserdampf gesättigter Luft zerfliesst die Säure.

0,1052 g bei 68°—70° getr. Säure, Schmelzp. 120°—121°, verbrauchten 19,03 ccm 0,0200-normale Natronlauge.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_3H + H_2O$	Gef.
H_2O	6,5	6,6

0,0764 g bei 124° getr., Schmelzp. 175°—176°, verbrauchten 14,84 ccm 0,0200-normale Natronlauge.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_3H$	Gef.
H_2O	0,0	— 0,3

0,2600 g bei 124° getr. Säure, Schmelzp. 175°—176° (nach voriger Bestimmung wasserfrei) nahmen an der Luft des Wagezimmers um 0,0378 g zu, wiegt mithin nun 0,2978 g und hat dann den Schmelzp. 88°.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_3H + 2H_2O$	Gef.
H_2O	12,3	12,7

Bei einer anderen Probe, welche auch wasserfrei gewesen, aber nachdem sie eine Zeit lang an der Luft gestanden in die Säure mit Schmelzp. 88° übergegangen, wurde der Wassergehalt vermittelst Titrieren bestimmt.

0,0577 g Säure verbrauchten 9,89 ccm 0,02-normale Natronlauge.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_3H + 2H_2O$	Gef.
H_2O	12,3	11,6

Hiermit ist also bewiesen, dass die Phenanthren-3-sulfosäure in 3 Formen auftreten kann: mit 2 H_2O und Schmelzp. 88°—89°, mit H_2O und Schmelzp. 120°—121° und schliesslich wasserfrei mit Schmelzp. 175°—177°.

Nun bleibt noch, die Identität der Säure als 3-Sulfosäure zu beweisen, nach. Im gewöhnlichen Falle dürfte diese Sache vollauf aus oben Gesagten über die Darstellung aus verschiedenem Materiale bewiesen werden, aber da eine Angabe von

LÖWENSTEIN[1] (vergl. S. 14) vorliegt, dass der Schmelzpunkt 199°—201° sein solle, habe ich weitere Versuche gemacht, welche die Zusammengehörigkeit mit den vorher bekannten 3-Derivaten erhärten.

Aus der Säure dargestelltes Kaliumsalz tritt in denselben Formen wie das ursprüngliche auf und gibt beim Chlorieren Chlorid mit Schmelzp. 109°—110°.

0,9 g Ammoniumsalz aus der Säure, welche mit 4 g Kaliumhydrat und ein paar Tropfen Wasser geschmolzen wurden, gaben 0,5 g Phenanthrol, welche bei der Umkristallisation aus Ligroin in zwei Fraktionen geteilt worden sind. Die eine schmilzt bei 121°, umgeschmolzen bei 117°—118°, die andere bei 120°—121° und 117°—118°.

Bestimmung des elektrischen Leitvermögens der Säure.

Die hierbei angewandte *Säure* wurde auf die Weise gewonnen, dass zuerst das Kaliumsalz in warmer konzentrierter Lösung mit Bariumchlorid gefällt worden ist, wonach das Bariumsalz umkristallisiert wurde. Danach erwies es sich frei von Chlor und wurde in der auf Seite 20:2 genannten Methode zur Dastellung freier Säure verwendet, welche schliesslich durch Umkristallisation aus Benzol gereinigt wurde.

Aus dieser Säure wurde durch Abwägung eine annähernd $\frac{n}{32}$-Lösung hergestellt, deren wirklicher Gehalt dann durch mehrmaliges Titrieren zu $\frac{0{,}998}{32}$-normal festgestellt wurde.

Das für die Lösung und Verdünnung angewandte *Wasser* war durch ein Jenaglasrohr destilliert und hatte bei 16° ein Leitvermögen von $1{,}8 \cdot 10^{-6}$ cm^{-1} Ohm^{-1}.

Die Widerstandsmessungen sind in einem Gefässe nach ARRHENIUS gemacht worden. Ihre Widerstandskapazität C (in cm^{-1}) bei 18,°00 ist bei verschiedenen Gelegenheiten, teils mit gesättigter Gipslösung, teils mit $\frac{1}{10}$-normal KCl[2] bestimmt worden.

[1] L. c. S. 30.

[2] KOHLRAUSCH und HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898, S. 77.

Mit Gipslösung	mit $\frac{n}{10}$ KCl
0,2806	0,2804
—	0,2804
0,2818	0,2804
im Mittel 0,2812	0,2804

Im Durchschnitt 0,2808

welcher Wert bei den Berechnungen verwendet worden ist.

Die Messungen sind mittelst einer kleinen Universalbrücke von HARTMANN und BRAUN in Frankfurt a/M mit Wechselstrom und Telephon ausgeführt worden.

Die Temperatur war 18°,00 und wurde dem Widerstandsgefäss durch Versenken in ein nahezu 4 l Wasser enthaltendes und mit Umrührer versehenes Bad von dieser Temperatur mitgeteilt. Da die Zimmertemperatur sich nur wenig von 18° unterschied, war es keine Schwierigkeit die Temperatur, so lange es für jede Messung erforderlich war, konstant auf 0,°02—0,°03 zu halten.

Die bei den Verdünnungen, welche bei 18° stattfanden, angewandten Messkolben von 25 und 50 ccm sind durch Abwägen mit Wasser miteinander genau übereinstimmend befunden worden.

Die Messungen sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle III.

über das Leitvermögen der Phenanthren-3-sulfosäure bei 18,°00.

0,998 v	Erste Serie			Zweite Serie			Dritte Serie		
	w	$\varkappa \cdot 10^3$	Λ	w	$\varkappa \cdot 10^3$	Λ	w	$\varkappa \cdot 10^3$	Λ
32	28,75	9,76	313,2	28,81	9,75	313.2			
64				56,39	4,98	319,3			
128				110,5	2,54	325,9	111,0	2,53	324,5
256				220,2	1,28	327,1	218,7	1,28	329,4
512							434,6	0,644	330,4
1024							853	0,327	335,5

wo

v = Verdünnung = $\frac{\text{Liter}}{\text{Gramm}}$,

w = Widerstand in Ohm. Durchschnitt zweier Bestimmungen mit verschiedenen Vergleichswiderständen. Die zwei ersten Werte korrigiert für den Widerstand in den Leitungsdrähten.

$\varkappa = \frac{C}{w}$ = Leitvermögen in $\frac{1}{\text{cm Ohm}}$. (C = Widerstandskapazität des Gefässes.)

$\Lambda = v \cdot \varkappa \cdot 10^3$ = Äquivalentleitvermögen.

Des Vergleiches wegen werden nachstehend OSTWALD's[1] Bestimmungen (bei 25°) für Benzol- und Naphtalinsulfosäuren auf die gleiche nunmehr gebräuchliche Einheit umgerechnet, welche ich angewendet habe, reziprokes Ohm, Faktor 1,060,[2] mitgeteilt. Ob α- oder β-Naphtalinsulfosäure gemeint ist, geht aus OSTWALD's Abhandlung nicht hervor. Nach neueren Bestimmungen von WEGSCHEIDER und LUX[3] sind die Ziffern für die β-Naphtalinsulfosäure beträchtlich höher als OSTWALD's, wofür als Beispiel unter der Rubrik W. und L. einige durch Interpolation gefundene Werte aus W:s und LUX' Tabelle auf S. 428, Rubrik M. mitgeteilt werden.

Tabelle IV.

v	Phenanthren-3-sulfosäure (im Durchschnitt)	Naphtalinsulfosäure		Benzolsulfosäure
	18°	Ostwald 25°	W. & L.	25°
32	313,2	338,0		345,6
64	319,3	347,0	364,1	357,0
128	325,2	354,6		365,2
256	328,2	362,0	372,8	374,7
512	330,4	368,3		378,8
1024	335,5	372,8	376,8	380,0

[1] Z. f. physikal. Ch. **1**: 76, 77 (1887).
[2] Journ. f. pr. Ch. (2) **33**: 354 (1886).
[3] Monatsh. **30**: 416 (1909).

Das Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung, Λ_∞, habe ich durch graphische Extrapolation zu bestimmen versucht, indem ich als Ordinat das molekulare Leitvermögen Λ und als Absziss ein Mass für die Konzentrationen benutzt habe, nämlich nach KOHLRAUSCH und HOLBORN,[1] LUNDÉN[2] die »lineare Konzentration» d. h. $\sqrt[3]{\frac{1}{v}}$.

Hierbei nimmt die Kurve, welche, unabhängig von der (auf Grund experimenteller Unvollkommenheiten) etwas unregelmässigen Lage der Punkte, die wirkliche Zusammengehörigkeit zwischen Konzentration und Leitvermögen darstellt, unzweideutig die Gestalt einer geraden Linie an. Dies ist bei dieser Konstruktionsmethode oft der Fall und schärfere Biegungen auf dem letzten Teil der Kurve kommen selten vor. Es scheint deshalb, als ob der Wert 344 für Λ_∞, welcher vom Schnittpunkt der Linie mit der Ordinatachse angegeben wird, auf annähernd den $\pm$ 1,5 Einheiten ziemlich sicher sei, welche in den Extremlagen, die man der Kurve infolge der Unregelmässigkeiten in der Lage der Punkte würde geben können, eingeschlossen sind.

Macht man nun ähnliche graphische Konstruktionen für die Naphtalinsulfosäure nach OSTWALD's oder WEGSCHEIDER's und LUX' in Tabelle IV angeführten Zahlen, so erhält man als Wert für Λ_∞ ungefähr 391, resp. 386, und wenn auch diese Werte nach LUTHER[3] mit 3,5 Einheiten vermindert werden, also auf 387,5, resp. 382,5 gebracht werden, sind sie nicht unwesentlich höher als der durch Messung auf Salze von WEGSCHEIDER und LUX[4] festgestellten Werte 378,2, welcher seinerseits nur 1,4 Einheiten höher ist als Λ_{1024}. Betrachtet man WEGSCHEIDER's[5] Zusammenstellung in einem früheren Aufsatze, findet man, dass auch für einige andere Sulfosäuren Λ_{1024} und Λ_∞ (durch Messungen auf Natronsalz bestimmt) einander äusserst nahe liegen.

Das Λ_∞ für organische Säuren mit wenigstens 12 Atomen im Molekül kann auch nach einer Regel OSTWALD's[6]

[1] L. c. S. 107, 110.

[2] Affinitätsmessungen. Sonderausg. d. »Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge». Bd. 14. Stuttgart 1908.

[3] OSWALD-LUTHER, Hand- und Hülfsbuch z. Ausf. physico-chem. Messungen. 3. Aufl. Leipzig 1910. S. 481.

[4] L. c. 430, 431.

[5] Monatsh. **23:** 339 (1902).

[6] Z. f. physikal. Ch. **2:** 850 (1888).

bestimmt werden, welche sagt, dass diese Grösse ausschliesslich durch die Anzahl der Atome im Molekül bestimmt werde. OSTWALD's Messungen sind bei 25° ausgeführt worden. Da es sich später gezeigt hat, dass auch der Temperaturkoeffizient für Λ_∞ bei in Frage kommenden Säuren derselbe ist, hat LUNDÉN[1] eine Tabelle aufgestellt, aus welcher man das Λ_∞ bei verschiedenen Temperaturen finden kann. Nun bemerkt OSTWALD[2] zwar, dass die *Sulfosäuren* nicht der Regel folgen, aber betrachtet man seine[3] und EBERBACH's[4] Messungen auf Aminosulfosäuren, sieht man, dass wenigstens die Mehrzahl derselben in dem von OSTWALD[5] angegebenen Zwischenraume von ± 1 à 2 Einheiten mit der Regel übereinstimmt, und dasgleiche ist der Fall mit den 4 anderen Sulfosäuren in WEGSCHEIDER's obenerwähnter Zusammenstellung, wenn man Λ_∞ (sein μ_{∞}) in reziprokes Ohm umrechnet und die erhaltenen Werte mit denen nach LUNDÉN's Tabelle berechneten, vergleicht.

Da nun Λ_∞ für Phenanthrensulfosäure nach der Atomzahl 336,4 werden würde, d. h. ungefähr eine Einheit höher als Λ_{1024}, stimmt dieses also ausgezeichnet mit dem, was laut dem Obengezeigten, für andere Sulfosäuren gilt. Und berechnet man k in OSTWALD's bekannter, theoretisch begründeter Formel

$$k = \frac{\gamma^2}{(1-\gamma)\, v},$$

wo $\gamma = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$, mit $\Lambda_\infty = 336{,}4$, so bekommt man für die grösseren Verdünnungen ziemlich konstante Werte auf k, was gar nicht der Fall ist, sei es, dass der direkt durch Extrapolation gewonnene Wert $\Lambda_\infty = 344$ oder der nach LUTHER korrigierte $\Lambda_\infty = 341$ angewendet wird. Dieses in voller Übereinstimmung mit WEGSCHEIDER und LUX,[6] welche gezeigt, dass Sulfosäuren im Gegensatz zu anderen starken Elektrolyten bei grösseren Verdünnungen ziemlich

[1] L. c. S. 9.
[2] Z. f. physikal. Ch. **2**: 851 (1888).
[3] Z. f. physikal. Ch. **3**: 406 (1889).
[4] Z. f. physikal. Ch. **11**: 608 (1893).
[5] Z. f. physikal. Ch. **2**: 851 (1888).
[6] Monatsh. **30**: 411 (1909).

wohl dem Verdünnungsgesetze OSTWALD's gehorchen. So werden die Dissoziationskonstanten[1] in abgerundeter Zahl für β-Naphtalinsulfosäure mit 0,27, *p*-Toluolsulfosäure mit 0,21 und Benzolsulfosäure mit 0,20 bei 25° angegeben, für die Phenanthren-3-sulfosäure wird k im Mittel für die vier grössten Verdünnungen 0,17 (18°), wie aus Tabelle V hervorgeht, wo Λ_v obs. das Mittel der in Tab. III angegebenen Werte ist, Λ_v korr. die aus der Kurve entnommenen, d. h. für zufällige Fehler korrigierten Werte, welche für die Berechnung von γ angewendet worden sind.

Tabelle V.

v 0,998	$\sqrt[3]{\frac{1}{v}}$	Λ_v obs. (im Mittel)	Λ_v korr.	γ	k
32	0,3148	313,2	313,2	0,931	0,39
64	0,2498	319,3	319,5	0,950	0,28
128	0,1983	325,2	324,7	0,965	0,21
256	0,1574	328,2	328,7	0,977	0,16
512	0,1249	330,4	332,0	0,987	0,15
1024	0,0992	335,5	334,5	0,994	0,16

Kaliumphenanthren-3-sulfonat.

$C_{14}H_9SO_3K$.

Dieses Salz beschreibt WERNER[2] als silberweisse, perlmutterglänzende Blättchen ohne Kristallwasser.

Da die Blättchenform dieses Salzes und die Nadelform des 10-Salzes als charakteristisch für die entsprechenden Säuren angesehen worden ist, will ich hier bemerken, dass dies nicht richtig ist, und dass manche Widersprüche in den Arbeiten von WERNER's Schülern sich möglicherweise hieraus erklären lassen.

Das 3-Salz kann sich aus wässriger Lösung in den verschiedensten Formen ausscheiden, die nicht so sehr von der Reinheit des Salzes als von unabsehbaren kleinen Umständen bei der Kristallisation abhängen. Bald bekommt man es als polyedrische oder ovale Körner, bald als sechsseitige, lang-

[1] Monatsh. **30**: 440, 441 (1909).
[2] Ann. **321**: 266 (1902).

gestreckte Blätter mit den spitzen Winkeln von verschiedenen Grössen, bald sind die Blätter abgerundet oder sogar oval. Sehr langgestreckte, rechteckige Blätter bilden den Übergang zu wirklichen Nadeln, die, sehr schön ausgebildet, ebenfalls erhalten worden sind. Bisweilen waren die Nadeln haarfein und gekrümmt. Daneben erhält man federbuschartige Büschel schmaler, oft gedrehter Blättchen. Bisweilen kann man beobachten, wie eine schon auskristallisierte Form des Salzes in eine andere übergeht.

Die blattförmigen Kristalle sind wahrscheinlich monoklin, die Doppelbrechung ist relativ schwach und die Auslöschung für polarisiertes Licht meistens der Längsachse parallel.

Das Salz lässt sich auf 265° ohne eine Spur von Zersetzung erhitzen. In Alkohol merkbar aber wenig löslich. 100 g Wasser lösen bei 20° nach Bestimmungen an verschiedenen Materialen und bei verschiedenen Gelegenheiten 0,343; 0,340; 0,345; 0,339; im Mittel *0,342 g Salz.*

Bei Kochtemperatur der gesättigten Lösung lösen 100 g Wasser 6,97; 6,91; im Mittel *6,94 g Salz.*

Eine Bestimmung an den grossen, flachen Nadeln bei 20° gibt 0,321 g Salz per 100 g Wasser.

Ammoniumphenanthren-3-sulfonat.

$C_{14}H_9SO_3NH_4$.

Dargestellt aus Säure und Ammoniak und umkristallisiert bildet es eine blätterige, dem Kaliumsalze ähnliche Masse. Gleich diesem ohne Kristallwasser. Kann ohne sichtbaren Einfluss der Wärme auf wenigstens 290° erhitzt werden.

100 g Wasser lösen bei 20° 0,26 g Salz.

0,1708 g, bei 150° getrocknet, gaben 0,0582 Pt.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_3NH_4$	Gef.
H_4N	6,6	6,3

Natriumphenanthren-3-sulfonat.

$C_{14}H_9SO_3Na + H_2O$.

Aus Säure und Natronlauge; war nach Umkristallisation chlorfrei und bildete kleine, unregelmässige Kristallkörner von rhombischem Querschnitt.

100 g Wasser lösen bei 20° 1,1 g Salz.

I. 0,1887 g, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 120° 0,0105 g Wasser. II. 0,2970 g, die 2 1/3 Monat mit Wasser in Berührung gewesen sind und dann über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 128° 0,0174 g Wasser.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_3Na + H_2O$	Gef. I	II
H_2O	6,0	5,6	5,9

0,1784 g, wasserfrei, gaben 0,0450 g Na_2SO_4

	Ber. für $C_{14}H_9SO_3Na$	Gef.
Na	8,2	8,2

Calciumphenanthren-3-sulfonat.

$(C_{14}H_9SO_3)_2Ca + 2\,H_2O$.

Dieses Salz ist auf zweierlei Weise dargestellt worden.

1:o Aus Calciumcarbonat und Säure in verdünnter, kochender Lösung. Nach Umkristallisation Kristallkörner von unbestimmter Form. Schwach gelblichbraun, chlorfrei. Über Schwefelsäure getrocknete Substanz verliert Wasser erst über 115°.

100 g Wasser lösen bei 20° 0,087 g Salz.

0,2065 g, bei 115° getrocknet, verloren bei 165° 0,0118 g Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Ca + 2H_2O$	Gef.
H_2O	6,1	5,7

0,1947 g, bei 165° getrocknet, gaben 0,0475 g $CaSO_4$.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Ca$	Gef.
Ca	7,2	7,2

2:o Ist auch durch Ausfällen bei gewöhnlicher Temperatur aus einer konzentrierten Chlorcalciumlösung mit einer Lösung von Sulfochlorid in Pyridin dargestellt worden. Feinkörniger, kristallinischer Niederschlag, welcher nach Auswaschen chlorfrei war, aber in einem Falle möglicherweise etwas Pyridin enthielt. Dieses Salz in Wasser vollständig zu lösen, erwies sich bisweilen so gut wie unmöglich. Über Schwefelsäure getrocknete Substanz verliert kein Wasser unter 125°.

0,1281 g, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 170° 0,0074 g Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Ca + 2H_2O$	Gef.
H_2O	6,1	5,8

0,1207 g, bei 170° getrocknet, gaben 0,0300 g $CaSO_4$.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Ca$	Gef.
Ca	7,2	7,3

Die bei 20,0° bestimmte Löslichkeit bei dem gleichen Salze ging bei einem Präparate bis auf 0,083; bei anderen 0,11; 0,11, 0,10 g Salz per 100 g Wasser. — Wasserfreies Salz 0,153 g.

Die weniger befriedigenden Werte für den Wassergehalt haben mich veranlasst, noch ein paar Versuche zu machen. Salz dürfte aus der Lösung durch Abdunsten derselben auf Wasserbad auskristallisieren. Verliert Wasser erst über 130°. Analyse I. Analyse II bezieht sich auf Salz, das während mehr als 2 ½ Monaten mit Wasser in Berührung gewesen ist.

I. 0,1521 g, bei 130° getrocknet, verloren bei 190° 0,0085 g Wasser.
II. 0,1334 g verloren bei 167° 0,0073 g Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Ca + 2H_2O$	Gef. I	Gef. II
H_2O	6,1	5,6	5,5

Vorstehende Analysen zeigen unzweideutig, dass dem Salze $2\,H_2O$ zugegeben werden muss, welche erst über 130° abgeht und wahrscheinlich schwierig, ganz zu entfernen, ist. Ausserdem geschieht das Hydratisieren äusserst langsam, wie auch aus folgenden Bestimmungen auf Salz hervorgeht, welches erst durch Erhitzen wasserfrei gemacht worden und dann mit Wasser in Berührung gestanden.

Nach 17 Tagen: 0,1720 g verloren bei 172° 0,0077 g Wasser. Gef. 4,5.

Nach 47 Tagen: 0,1729 g verloren bei 180° 0,0100 g Wasser. Gef. 5,8.

Bariumphenanthren-3-sulfonat.

$(C_{14}H_9SO_3)_2Ba + 3\,H_2O$.[1]

Ist auf dreierlei Weise dargestellt worden.

1:o Analog 1:o für Calciumsalz. Weisse längliche Kristallblättchen. Nach dem Auswaschen chlorfrei. Über Schwefelsäure getrocknete Substanz verliert schon bei 110° Wasser.

100 g Wasser lösen bei 20° 0,03 g Salz.

0,2027 g, über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 160° 0,0147 g Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba + 3H_2O$	Gef.
H_2O	7,7	7,3

[1] Der von WERNER u. A. (Ann. **321**: 266 (1902), FREY's Inaugural-Diss. S. 43) angegebene Wassergehalt 2 ½ H_2O beruht auf einen Irrtum. Der von FREY gefundene Wassergehalt 4,09 % entspricht 1 ½ H_2O, ber. 3,98 % H_2O.

0,1880 g, bei 165° getrocknet, gaben 0,0669 g $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba$	Gef.
Ba	21,1	21,0

2:o Dargestellt durch Ausfällen einer Lösung von Sulfochlorid in Pyridin mit Barytwasser wurde das Salz als eine silberglänzende Masse schmaler Kristallblättchen erhalten.

100 g Wasser lösen bei 20° 0,03 g Salz.

0,0839 g über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 190° 0,0066 g Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba + 3H_2O$	Gef.
H_2O	7,7	7,9

0,0873 g, bei 190° getrocknet, gaben 0,0308 g $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba$	Gef.
Ba	21,1	20,8

3:o Für die Darstellung freier Säure wurde das Salz durch Fällen in der Wärme von c:a 40 ccm $\frac{n}{2}$ Bariumchlorid mit einer Lösung von 5 g Kaliumsalz in 100 g Wasser hergestellt. Gewaschen und umkristallisiert. Chlorfrei. Ausbeute 4,5 g. Weisse Blätter von unbestimmter Form, auch Federbüsche.

0,3122 g verloren bei 185° 0,0235 g Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)Ba + 3H_2O$	Gef.
H_2O	7,7	7,5

Magnesiumphenanthren-3-sulfonat.

$(C_{14}H_9SO_3)_2Mg + 4\ H_2O$ oder $5\ H_2O$.

Aus Magnesiumcarbonat und verdünnter Säure in kochender Lösung. Grosse, dünne schwach gelblichbraune Blätter. Chlorfrei. Das Salz mit $5\ H_2O$ verliert $1\ H_2O$ über Schwefelsäure, $1\ H_2O$ bei 110° und noch $3\ H_2O$ erst bei höheren Temperaturen. Kann möglicherweise auch ein Gemisch mehrerer Hydrate sein.

0,3567 g, an der Luft getrocknet, verloren über Schwefelsäure 0,0111 g Wasser, bei 110° noch 0,0110 g und bei 165° noch 0,0267.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Mg + 5H_2O$	Gef.
H_2O	2,9	3,1
H_2O	2,9	3,1
$3H_2O$	8,6	7,5
$5H_2O$	14,4	13,7

Das Salz wurde mit einer für Lösung unzulänglichen Menge Wasser gekocht. Das ungelöste = Fraktion 1. Nach Konzentration der Lösung wurde Fraktion 2 erhalten und durch eine weitere Konzentration Fraktion 3. Diese Salze verloren über H_2SO_4 und bei 110° nur geringe Mengen Wasser.

I. 0,3485 g verloren bei 160°—170° 0,0384 g Wasser. II. 0,2463 g bei 160° 0,0275 g Wasser. III. 0,3722 g bei 170° 0,0430 g.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Mg +$		Gef.		
	$+3H_2O$	$+4H_2O$	I	II	III
H_2O	9,0	11,8	11,0	11,2	[11,6]

Salz aus Fraktion 2 diente zu Löslichkeitsbestimmung. Verliert kein Wasser unter 135°.

100 g Wasser lösen bei 20° 0,116 g Salz.

0,5153 g, die mit Wasser gewöhnlicher Temperatur 5 Tage in Berührung gewesen sind, verloren bei 210° 0,0595 g Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Mg + 4H_2O$	Gef.
H_2O	11,8	11,6

0,4558 g, bei 210° getrocknet, gaben 0,1022 g $MgSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_3)_2Mg$	Gef.
Mg	4,5	4,5

Eine Bestimmung auf anderes Salz gab 0,15 g per 100 g Wasser. Auch dieses Salz verlor über Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 100° kein Wasser.

Salz, welches durch freiwilliges Verdunsten zur Trockenheit entstanden, bildet langgestreckte Blättchen, welche in Gleichheit mit dem zuerst erwähnten Salze teils über Schwefelsäure, teils unter 135°, teils bei 165° Wasser verlieren.

Noch einmal wird also daraufhingewiesen, dass hier ein Salz mit 5 H_2O vorzuliegen scheint, von welchen eines über Schwefelsäure, eines bei 110° und 3 erst bei 160°—170° abgehen, und ein Salz mit 4 H_2O, welche alle erst über 135° weggehen.

Zinkphenanthren-3-sulfonat.

$$(C_{14}H_9SO_3)_2Zn + 4\,H_2O.$$

Aus Zinkcarbonat und kochender, verdünnter Säure. Schwach gelbes Kristallpulver.

100 g Wasser lösen bei 20° 0,19 g Salz.

0,3353 g, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 200° 0,0364 g Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Zn + 4H_2O$	Gef.
H_2O	11,1	10,9

0,2989 g, bei 200° getrocknet, gaben 0,0425 g ZnO.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Zn$	Gef.
Zn	11,3	11,4

Ferrophenanthren-3-sulfonat.

$$(C_{14}H_9SO_3)_2Fe + 5\,H_2O.$$

Aus ferrum metallicum pulv. und verdünnter, kochender Säure. Nahezu weisses, schwach gelbes, blättriges Kristallpulver. Chlorfrei. Es verwittert über Schwefelsäure und bei 110°, wird aber erst bei höherer Temperatur völlig wasserfrei.

100 g Wasser lösen bei 20° 0,2 g Salz.

0,3033 g, an der Luft getrocknet, verloren bei 180° 0,0418 g Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Fe + 5H_2O$	Gef.
H_2O	13,6	13,8

0,2615 g, bei 180° getrocknet, gaben 0,0362 g Fe_2O_3.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Fe$	Gef.
Fe	9,8	9,7

Bleiphenanthren-3-sulfonat.

$$(C_{14}H_9SO_3)_2Pb + 3\,H_2O?$$

Zuvor von PSCHORR[1] dargestellt, welcher gefunden, dass es 3 Mol. Kristallwasser enthält. Aus Bleicarbonat und kochender, verdünnter Säure. Schwach braungelbe, körnige Kristallmasse. Verliert das Wasser schon bei 120°.

100 g Wasser lösen bei 20° 0,08 g Salz, bei 12° à 13° c:a 0,06.

0,2655 g, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 120° (200°) 0,0182 g Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb + 3H_2O$	Gef.
H_2O	7,0	6,9

I. 0,2410 g, bei 120° getrocknet, gaben 0,0929 g $PbSO_4$.
II. 0,3312 g, » » » » 0,1305 » »

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb$	Gef. I	Gef. II
Pb	28,7	26,3	26,9

[1] Ber. **34:** 4004 (1901).

Kupferphenanthren-3-sulfonat.

$$(C_{14}H_9SO_3)_2Cu + 4\,H_2O.$$

Aus Kupfercarbonat mit verdünnter, kochender Säure. Schwach grüne Kristallschuppen. Chlorfrei. Wird beim Erhitzen braungelb. Es verwittert kaum bei 110°.

100 g Wasser lösen bei 20° 0,09 g Salz.

0,5682 g, bei 110° getrocknet, verloren bei 160°—170° 0,0625 g Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Ca + 4H_2O$	Gef.
H_2O	11,1	11,0

0,3215 g, bei 170° getrocknet, gaben 0,0452 g CuO.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Cu$	Gef.
Cu	11,0	11,2

Silberphenanthren-3-sulfonat.

$$C_{14}H_9SO_3Ag.$$

Aus konzentrierten, warmen Lösungen von Kaliumsulfonat und Silbernitrat als eine aus weissen, bald etwas dunkel werdenden Schuppen bestehende Fällung. Wurde umkristallisiert. Enthält kein Kristallwasser.

100 g Wasser lösen bei 20° 0,20 g Salz.

0,3134 g, bei 165° getrocknet, gaben 0,1237 g AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_3Ag$	Gef.
Ag	29,6	29,7

Löslichkeitsbestimmungen. Übersättigungen.

Die Löslichkeitsbestimmungen sind so gemacht worden, dass Salz und destilliertes Wasser in Flaschen mit eingeschliffenen Pfropfen gegossen wurde, worauf die Flaschen auf einer in einer Blechkiste befindlichen Achse befestigt und durch einen Heissluftmotor gedreht wurden. Die Temperatur in der Kiste ist vermittelst Gasflammen auf 20,0° erhalten worden. Bisweilen kann sich wohl des Nachts die Temperatur um einen Grad geändert haben, aber im grossen ganzen ist die Temperatur bis auf einige zehntels Grade konstant gewesen. Durch in bestimmten Zwischenräumen gemachten Proben ist konstatiert worden, dass nur eintägiges Schütteln bloss ausnahms-

weise genügend war, um Sättigung zu erreichen, aber dass diese in den meisten Fällen in weniger als 3 Tagen eingetreten war.

Die Proben sind mit einer mit Wattefiltrum versehenen Pipette den Flaschen entnommen worden. Die ersten, durch das Filtrum gesaugten Tropfen wurden verworfen. Die filtrierte Lösung, welche hie und da mit einer äusserst feinen Trübung behaftet war, die auch nicht durch Filtrieren durch Papier entfernt werden konnte, wurde in abgewogene, ververkorkte, kleine Kolben geschüttet, gewogen und in Platinschalen auf Wasserbad verdampft. Der Überrest wurde dann im Trockenschrank getrocknet, weshalb sich auch *die oben gemachten Angaben auf wasserfreie Salze beziehen.*

Der Grad der Genauigkeit dürfte für die mit 3 Ziffern mitgeteilten Löslichkeiten zu etwa 1 % angesetzt werden können, für die anderen kann die Differenz grösser sein.

In der folgenden Tabelle VI habe ich den Wassergehalt der Salze und die Löslichkeit, L, zusammengestellt, die letztere auch als die molekulare Normalität, N, der gesättigten Lösung und das für ihre Berechnung nötige Molekulargewicht, M, (ohne Kristallwasser) ausgedrückt. Also $N = \frac{10\,L}{M}$:

Tabelle VI.

Salz von	H_2O-gehalt	M	L	N
H_4N	0	275,2	0,26	0,0094
Na	1	280,2	1,1	0,039
K	0	296,3	0,342	0,0115
Ag	0	365,1	0,20	0,0055
Mg	4 (5)	538,6	0,116 (0,15)	0,00216 (0,00280)
Ca	2	554,3	0,083 (0,11)	0,00150 (0,0020)
Fe	5	570,3	0,2	0,0035
Cu	4	577,4	0,09	0,00156
Zn	4	579,7	0,19	0,0033
Ba	3	651,7	0,03	0,00046
Pb	3	721,2	0,08	0,0011

Von der von Rossi[1] gefundenen Regel, welche sagt, dass gesättigte Lösungen von Salzen, deren eines Jon gemeinsam

[1] Gaz. chim. Ital. **31**: 2: 502 (1901).

ist und deren andere Jonen verwandt sind (im Sinne des periodischen Systems), äquimolekular sind, oder dass ein einfaches Zahlenverhältnis zwischen den Normalitäten besteht, sieht man hier nicht viel. $N_{H_4N} : N_K : N_{Ag}$: z. B. verhalten sich zwar annähernd wie 2 : 2 : 1, aber von einem exakteren Erfüllen der Regel kann nicht die Rede sein. RABE[1] weist jedoch darauf hin, dass hohes Molekulargewicht bei der Säure für die Übereinstimmung günstig ist.

Die Gültigkeit dieser interessanten Regel ist übrigens nur für eine geringe Anzahl von Fällen erwiesen und wie sich die Sache für Salze stellt, welche auf Grund des Vorhandenseins verschiedener Hydrate bei gleicher Temperatur verschiedene Löslichkeiten aufweisen können, dürfte nicht ermittelt sein.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen versuchte ich anfangs, um auf die einfachste Weise die Lage des Gleichgewichts zu konstatieren, diese sowohl von unten als auch von oben zu erreichen. Das heisst, ausser Bestimmungen nach der vorher angegebenen Methode wurden auch solche durch Sättigung des Wassers mit Salz bei höherer Temperatur und Schütteln bei 20° gemacht. Es zeigte sich jedoch dabei, dass ganz andere, bedeutend höhere und ziemlich variierende Werte für die Löslichkeit erhalten wurden, das heisst, dass sehr grosse und äusserst beharrliche *Übersättigungen* auftraten. Diese gingen in Lösungen, welche wenigstens ebenso lange geschüttelt worden sind wie die für die Bestimmung von unten, bis 2—6 Mal des normalen Wertes auf und änderten sich kaum mit der Zeit. Das Zusetzen des ursprünglichen Salzes als Keime zu der bis auf 20° abgekühlten Lösung änderte dieses Verhältnis nicht erwähnenswert.

Nur bei Na- und Ag-Salzen konnte der normale Wert von oben erreicht werden, dies war bei dem letztgenannten nach fünftägigem, ununterbrochenem Schütteln geschehen. Bei K-Salz blieb unter ähnlichen Verhältnissen eine Übersättigung von nur 12 % nach.

Bei Salzen mit zweiwertigem Metallion konnte der normale Wert niemals erreicht werden, und zur Erläuterung dieses Verhältnisses werden hier einige mit dem Calciumsalz gemachte Experimente angeführt.

Eine beim Kochen gesättigte Lösung, welche, oft umgeschüttelt, bei gewöhnlicher Temperatur einen Tag gestanden,

[1] Z. f. anorgan. Ch. **31**: 154 (1902).

enthielt 0,401 g Salz per 100 g Wasser, nach 12 Tagen und weiterem zweitägigem Schütteln 0,401 g. Dann wurden Keime zugesetzt, die Flasche durfte 6 Tage lang stehen und wurde dann 3 Tage geschüttelt. Nun war die Löslichkeit auf 0,347 g gesunken.

Eine andere beim Kochen gesättigte Lösung wurde nach Abkühlen mit Keimen versetzt, stand dann nahezu einen Monat bei etwa 10° und wurde 4 Tage bei 20° geschüttelt. Die Löslichkeit war 0,162. Wurde darauf 20 Tage ununterbrochen geschüttelt, wobei die Löslichkeit auf 0,148 sank. Dass beim Kochen keine tiefergehende Veränderung vorsichgegangen, zeigt folgender Versuch. Der Bodenkörper nach einer Bestimmung auf gekochter Lösung, welche den Wert 0,159 ergeben, wurde auf das Filtrum genommen, gewaschen und für Bestimmung von unten verwendet. Er ergab 0,108. (Eine auf ungekochtem Salz gleichzeitig ausgeführte Bestimmung gab 0,107.) Derselbe Bodenkörper wurde dann mit Wasser wiederum gekocht und gab die beim vorigen Experimente erwähnten Resultate.

Die Löslichkeit des wasserfreien Salzes von unten ist. 0,153, von kochender Lösung dagegen nach 14 Tagen 0,582, nach weiteren 10 Tagen 0,517. Hierbei wurde nicht die ganze Zeit geschüttelt. Eine Probe, welche zum Kochen erhitzt und danach gefroren und nach dem Auftauen bei 20° geschüttelt worden war, ergab 0,165.

Salze verschiedenen Ursprungs wurden zusammen umkristallisiert, abgesaugt, zwischen Papier getrocknet und in 4 Portionen geteilt, die alle in Wasser gelegt wurden. N:o 1 wurde zur Löslichkeitsbestimmung von unten verwendet, N:o 2 eine Viertelstunde auf 40°—45° erwärmt, N:o 3 eine Viertelstunde auf 75° und N:o 4 gleich lang gekocht. In allen Fällen war Überschuss an Salz vorhanden. Aus den warmen Lösungen entnommene Tropfen wiesen unter dem Mikroskope Tüpfelchen und Blättchen unbestimmter Form auf, welche in allen 4 Fällen gleich waren. Beim Abkühlen wurden keine bemerkbaren Salzmengen ausgeschieden. Als die Temperatur auf 20° gesunken, wurde von dem ursprünglichen Salze zugesetzt und die Flaschen 3 Tage bei etwa 20° geschüttelt. Löslichkeiten N:o 1. 0,118; N:o 2. 0,170; N:o 3. 0,338; N:o 4. 0,420. Nach weiterem viertägigem Schütteln: 0,120; 0,166; 0,329; 0,361.

Es sieht also aus, als ob das einmal aufgelöste Salz,

um so mehr je höher die Temperatur gewesen ist — trotz des Vorhandenseins von Keimen beim Abkühlen vollständig in der Lösung bleibt und dann nur äusserst langsam ausgeschieden wird; jedoch etwas rascher bei höherer Konzentration als bei geringerer.

Eine Quantität Salz wurde mit einer zur Lösung unzulänglichen Menge Wasser gekocht. Nach Abkühlen auf 20° wurde ein Teil genommen, mit festem Salze von normaler Löslichkeit versetzt und in Flasche 1 eingeführt. Der Rest wurde während einer halben Stunde auf + 10° abgekühlt, wonach ein Probe in Flasche 2 genommen worden. Der Rest wurde eine Stunde lang bei ± 0° gekühlt und in Flasche 3 geschüttet, wonach der Überrest eine Stunde in eine Kältemischung von — 10°—12° gestellt wurde, wo er bald gefror.

Nachdem die Temperatur der Proben wieder auf 20° gestiegen, wurde auch in 2, 3, und 4 ursprüngliches Salz gelegt und darauf alle vier Proben einen Tag geschüttelt. Die Löslichkeiten waren für die auf

+ 20°	+ 10°	± 0°	— 10° abgekühlten
0,453	0,488	0,503	0,151.

Die letzte Zahl repräsentiert die niedrigste Löslichkeit bei 20°, welche bei vorher gewärmtem Ca-Salz beobachtet worden und ist vorher (S. 37) bei Salz, welches, teilweise bei niedriger Temperatur, 50 Tage mit Wasser in Berührung gestanden, wahrgenommen worden (0,148). Nach demselben Werte zielt auch eine andere Bestimmung (0,159) hin und der Wert 0,165, welcher (S. 37) bei einer Lösung gefunden wurde, die nur eine kurze Zeit gefroren war. Es will deshalb scheinen, als ob beim Kochen eine andere Modifikation des Salzes entstanden, welche bei 20° zu einer Menge von 0,15 g in 100 g Wasser gelöst worden ist und welche ohne Schwierigkeit auch in übersättigter Lösung mit der schwerlöslicheren Form, die hauptsächlich den Bodensatz ausmacht, zugleich existiert. Möglicherweise besteht diese leichtlösliche Form aus einem wasserärmeren Hydrate (vergl. die ständig etwas niederen Werte des Wassergehaltes S. 29, 30). Auf die Übereinstimmung der Löslichkeit des wasserfreien Salzes 0,153 mit der des hier genannten dürfte hingewiesen werden.

Eine solche Koexistenz zweier Formen mit einander und mit derselben Lösung sollte nach der Phasenregel nur bei der

Umwandlungstemperatur stattfinden können. Ein Zufall würde nun machen können, dass eine solche für das Ca-Salz bei 20° läge. Aber dass diese grossen Übersättigungen nicht hierauf beruhen, geht daraus klar hervor, dass dasselbe für eine ganze Reihe von Salzen bei 20° gilt und wenigstens für Calcium- (und auch Blei-)Salz auch bei höheren Temperaturen.

Roozeboom[1] hat übrigens eine solche gegen die Regel streitende Koexistenz bei Thoriumsulfat beobachtet und erklärt dies so, dass der Zustand labil ist, die Umwandlung aber äusserst träge geht. Er hat Löslichkeitskurven für 4 Formen von Thoriumsulfat aufgezeichnet und aus diesen geht u. a. hervor, dass bei 17° die Löslichkeit von $Th(SO_4)_2 + 4\,H_2O$ achtmal grösser ist als von $Th(SO_4)_2 + 9\,H_2O$. Da nun das letztere Salz beim Erwärmen in das erstere übergehen kann und da die Umwandlungen oft äusserst stark verzögert sind, so dürfte hier dasselbe Phänomen wie mit dem Phenanthren-3-sulfonat eintreffen können. Mit auf verschiedenen Temperaturen erhitzten Lösungen angestellte Versuche haben auch gezeigt, dass dies der Fall ist, aber dass die Übersättigungen weder so gross noch so beharrlich sind, wie die beim Phenanthren-3-sulfonate gefundenen.

Auch $CaCrO_4$ kann bei z. B. 18° nach Mylius und Wrochem[2] 5 Formen aufweisen, von welchen die leichtlöslichste 6 mal so löslich ist wie die schwerlöslichste. $CaCrO_4 + 2\,H_2O$ tritt in zwei verschiedenen Kristallformen mit bedeutend verschiedener Löslichkeit auf.

Bei Cersulfat u. a. hat Wyrouboff[3] Verzögerungsphänomene von solcher Intensität nachgewiesen, dass er sich veranlasst gefühlt hat, zu behaupten, dass wirkliches Gleichgewicht vorhanden und die Löslichkeit nicht vom Bodensatz abhängig sei, sondern von dem was in der Lösung existiert!

Wahrscheinlich ist wohl die Ursache zu den bisweilen bedeutenden Übersättigungen, welche Kohlrausch bei seinen Bestimmungen auf sehr schwerlöslichen Salzen beobachtet hat und die geringeren, die ab und zu in der Literatur bei Löslichkeitsbestimmungen auf organische Salze und Säuren erwähnt sind, auf ähnliche Verhältnisse zurückzuführen, deren Studium auch dazu dürfte beitragen können, die interessante

[1] Z. f. physikal. Ch. **5**: 198 (1890).
[2] Ber. **33**: 3689 (1900).
[3] Bull. soc. chim. (3): **25**: 105 (1901).

Frage vom Vorhandensein von Hydraten in der Lösung aufzuklären.

Schliesslich soll noch auf eine Beobachtung von VAN'T HOFF[1] hingewiesen werden, dass Salze um so leichter übersättigte Lösungen bilden, je höhere Valenz ihre Jonen besitzen. Die Phenanthren-3-sulfonate zweiwertiger Metalle geben sehr richtig bedeutend grössere und beharrlichere Übersättigung als die der einwertigen Metalle.

Phenanthren-3-sulfochlorid.

$C_{14}H_9SO_2Cl$.

Ist vorher von FREY[2] dargestellt worden, welcher es als bei 108,5° schmelzende, in Eisessig, Chloroform und Alkohol leicht lösliche, grosse, glänzende, gelbliche Blättchen beschreibt.

Ich habe es in ungefähr derselben Art wie FREY dargestellt. Das gut getrocknete und pulverisierte Kaliumsalz wird in einem Kolben mit 1—1 ¼ Teil pulverisiertes Phosphorpentachlorid gemischt. Gewöhnlich muss der Kolben auf Wasserbad gewärmt werden, damit die Reaktion in Gang kommt. Nach einhalbstündigem Erwärmen und Abkühlen wird die Masse mit Eiswasser versetzt, abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Die hellgelbe, körnige Masse wird in Äther gelöst, Verunreinigungen abfiltriert und der Äther abdestilliert, wonach der Rest aus Benzol umkristallisiert wird. Die Ausbeute völlig reinen Chlorids ist nicht mehr gewesen als 55—65 % der theoretischen. Die Veranlassung hierzu ist, dass nach dem Umkristallisieren aus Benzol eine zähe, oft honigartige Masse nachbleibt, welche allen weiteren Kristallisationsversuchen widersteht. Durch Behandlung mit Ammoniak (siehe weiter unten über das Sulfamid) habe ich gefunden, dass sie zum grossen Teil aus 3-Sulfochlorid besteht, aber dass auch 2-Sulfochlorid darin eingeht.

Das 3-Sulfochlorid kristallisiert in mehr oder weniger spitzigen Blättern oder in grossen Tafeln von rhombischem Querschnitt. Schwach gelb. Schmelzp. 110°—111° und 114°. Es ist auch in Pyridin leicht löslich, und wird zu einer solchen Lösung Wasser hinzugesetzt, so wird viel Wärme entwickelt

[1] Arch. néerland. (2): **6**: 487 (1901); ref. in der Z. f. physikal Ch. **43**: 512 (1903).

[2] L. c. S. 45; Ann. **321**: 267 (1902).

und die Lösung reagiert sauer. (Vergl. die Darstellung von Ca- und Ba-Salzen.)

Mit Alkohol (96 %) gibt es Ester, beim Kochen auch freie Säure. Wasser gegenüber ist es sehr beständig. 20 g müssen für vollständige Zersetzung mehr als 10 Stunden mit Wasser gekocht werden. Im Einschmelzrohre bei 120°—130° geschieht die Zersetzung in weniger als 3 Stunden. Bei 160°—170° im Einschmelzrohre mit der zwölffachen Menge Wasser wird die Sulfogruppe abgespalten und Phenanthren quantitativ zurückgebildet.

Um die Einheitlichkeit meines Präparates zu erhärten, mag angeführt werden, dass der Schmelzpunkt auch bei Umkristallisation aus anderen Flüssigkeiten als Benzol, z. B. Eisessig unverändert bleibt und, dass auch Chlorid, welches nach 6-stündigem Kochen mit Wasser unzersetzt nachgeblieben, die gleichen Schmelzpunkte hat. — *Phenanthrenchinon-3-sulfochlorid* entsteht bei Oxydation von Phenanthrensulfochlorid mit Chromsäure in Eisessiglösung. Zu Sternen zusammengefügte Nadeln mit Schmelzp. 257°.

Phenanthren-3-sulfobromid.

$C_{14}H_9SO_2Br$.

Durch Behandlung von Kaliumsalz mit einer äquivalenten Menge Phosphorpentabromid ist analoger Weise wie das Sulfochlorid ein aus Ligroin in hellgelben, durchsichtigen quadrat- oder rhombenähnlichen Tafeln und Polyedern kristallisierendes Sulfobromid mit Schmelzp. 140° gewonnen worden. Gibt wie das Chlorid mit Alkohol Säure und Ester.

0,1384 g gaben 0,2648 g CO_2 und 0,0363 g H_2O.
0,2943 g gaben 0,1703 g AgBr.
0,2220 g gaben 0,1303 g AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_2Br$	Gef.	
C	52,3	52,2	
H	2,8	2,9	
Br	24,9	24,6	25,0

Phenanthren-3-sulfamid.

$C_{14}H_9SO_2NH_2$.

Frey[1] hat diese Verbindung vergebens durch Zusammen-

[1] L. c. S. 46; Ann. **321**: 268 (1902).

schmelzen von Chlorid mit Ammoniumcarbonat darzustellen versucht. Es ist mir dagegen gelungen, sie durch Behandlung von Chlorid mit Ammoniak zu erhalten, teils durch Erwärmen mit konzentriertem Ammoniak eine längere Zeit hindurch, teils durch Schütteln einer Benzollösung des Chlorides mit einem grossen Überschuss von konz. Ammoniak. Es wird da als ein weisses, amorphes Pulver gewonnen, welches mit Wasser gewaschen und mehrere Male aus Alkohol + Wasser umkristallisiert wird. Farblose Kristallblätter mit Schmelzp. 189,5° —190°. Schwerlöslich in Benzol und Wasser, leichter dagegen in Alkohol und Eisessig.

0,1056 g gaben 0,2530 g CO_2 und 0,0441 g H_2O.
0,2036 g gaben 9,4 ccm Stickgas bei 19,4° und 767,6 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{11}SO_2N$	Gef.
C	65,3	65,3
H	4,3	4,7
N	5,5	5,5

Phenanthren-3-sulfosäuremethylester.

$C_{14}H_9SO_3CH_3$.

Ist vorher von M. KUNZ[1] als ein weisses kristallinisches Produkt mit Schmelzp. 119°—120° dargestellt worden. Von mir wurde es sowohl nach M. KUNZ durch Kochen des Kaliumsalzes mit Dimethylsulfat, als auch durch Einwirken des Sulfochlorids auf Methylalkohol hergestellt. Hierbei lässt man das fein pulverisierte Chlorid einige Wochen mit einem grossen Überschusse von Alkohol in Berührung stehen, wonach dieses in Wasser geschüttet wird. Der Ester fällt da aus, wird abfiltriert, gewaschen und aus Methylalkohol umkristallisiert. Weisse Blätter, welche bei 119° schmelzen. Auch rhombenförmige Tafeln.

Da die von KUNZ veröffentlichten Analysen ziemlich unbefriedigend sind, teile sich hier eine neue mit:

0,1755 g gaben 0,4252 g CO_2 und 0,0720 g H_2O.

Ber. für $C_{15}H_{12}SO_3$	Gef.
66,1	66,1
4,4	4,6

[1] L. c. S. 125; Ann. **321:** 269 (1902).

Phenanthren-3-sulfosäureäthylester.

$C_{14}H_9SO_3C_2H_5$.

Entsteht nebst freier Säure beim Kochen des Sulfochlorides mit Alkohol, weshalb sein Auftreten bei Umkristallisation der aus dem Chloride dargestellten Präparate bei mehreren Gelegenheiten ein ausgezeichnetes Kennzeichen dafür gewesen ist, dass die Umsetzung mit dem Chloride nicht vollständig gewesen.

Wie der Methylester aus Chlorid und Äthylalkohol hergestellt. Langgestreckte Blätter oder flache Nadeln mit Schmelzp. 107°—108°. In Alkohol und Benzol ziemlich leicht löslich. Scheint in Äther weniger leichtlöslich zu sein.

0,1869 g gaben 0,4569 g CO_2 und 0,0850 g H_2O.
0,1678 g gaben 0,0736 g H_2O.
0,2559 g gaben 0,2103 g $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{14}SO_3$	Gef.	
C	67,1	66,7	
H	4,9	5,1	4,9
S	11,2	11,3	

3-Phenanthrol.

$C_{14}H_9OH$.

Vorher von mehreren Forschern hergestellt (siehe S. 15). Betreffs der Herstellung mag darauf hingewiesen werden, dass man, um die Kalischmelze aufzulösen, keine so beschwerlich grossen Wassermengen anzuwenden braucht, wie WERNER u. A.[1] vorschreiben. Weniger als die Hälfte ist genug. Bevor man filtriert, setzt man verdünnte Schwefelsäure hinzu, damit die Flüssigkeit nicht so stark alkalisch wird. Die Ausbeute ist 85% der theoretischen. Sehr leicht löslich in Alkohol, leichtlöslich auch in Benzol und Thionylchlorid, schwerer in Ligroin und sehr schwer löslich in Wasser. Aus Benzol und etwas Ligroin umkristallisiert, bildet es rechteckige, langgestreckte Blätter, aus Alkohol + Wasser grosse, wahrscheinlich monosymmetrische Prismen. Schmelzp. 118,°5 und 121°. Hat brennenden, scharfen Geschmack.

Die *Pikrinsäureverbindung* ist ein in undeutlichen, orangeroten Nadeln kristallisierendes Produkt mit Schmelzp. 158°—159°.

[1] Ann. **321:** 282 (1902).

3-Aminophenanthren.

$C_{14}H_9NH_2$.

Diese Verbindung ist vorher von FREY[1] und WERNER[2] hergestellt worden, welche das Phenanthrol als Ausgangsmaterial verwendet und gefunden haben, dass das Aminophenanthren den Schmelzp. teils 143°, teils 87,5° hat. Ich habe es direkt aus Kaliumsalz durch Schmelzen desselben mit gleichen Teilen Natriumamid und der doppelten Menge Naphtalin dargestellt. Kristallisierte aus zwei Teilen Alkohol und einem Teile Wasser in kleinen glänzenden, farblosen Blättern mit Schmelzp. 86°—87°. Trotz mehreren Versuchen mit Umschmelzen konnte ich nicht die höher schmelzende Modifikation erhalten.

3-Chlorphenanthren, 3-?-Dichlorphenanthren.

$C_{14}H_9Cl$. $C_{14}H_8Cl_2$.

Das Sulfochlorid und PCl_5 reagieren erst bei einer Temperatur von 140°—160° aufeinander, auch in kochenden Lösungen in Benzol und Toluol nicht. Das letztere nicht einmal im zugeschmolzenen Rohr bei 160°. Bei Destillation des Chlorides mit einer ebenso grossen oder etwas grösseren Menge Phosphorpentachlorid sind bei einigen Gelegenheiten geringere Mengen eines weissen, aus Kristallnadeln in wolligen und federbuschartigen Aggregaten bestehenden Körpers gewonnen worden, welcher bei 81° und 70,5°—71° schmilzt. Er ist, wenn auch schwer, mit Wasserdampf flüchtig, in Äther leicht löslich und ziemlich leicht löslich in Alkohol, woraus er umkristallisiert worden ist.

0,1099 g gaben 0,0748 g AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_9Cl$	Gef.
Cl	16,7	16,8

Bei allen den wechselnden Versuchen, welche mit Sulfochlorid und auch direkt mit Kaliumsalz und Phosphorpentachlorid gemacht worden sind, ist ausserdem ein bei 124° schmelzender Körper gewonnen worden, welcher laut

[1] L. c. S. 76.
[2] Ann. **321**: 312 (1902).

untenstehender Analyse ein *Dichlorphenanthren* ist, und ausserdem gewöhnlich Produkte mit dem Schmelzpunkte zwischen 50° und 70°, welche es bisher unmöglich war weiterhin zu untersuchen.

0,1802 g gaben 0,2087 g AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_8Cl_2$	Gef.
Cl	28,7	28,6

Die Einwirkung von PCl_5 auf Phenanthrol.

In der Hoffnung dadurch in grösserer Menge 3-Chlorphenanthren gewinnen zu können, habe ich versucht, unter verschiedenen Umständen Phosphorpentachlorid auf das Phenanthrol reagieren zu lassen.

Verwendet man das Reagenz ohne Lösungsmittel, so muss das Gemisch bedeutend über 100° erhitzt werden, damit eine Reaktion zu Stande kommen soll. Wird die Wärmequelle entfernt, so hört die Reaktion auf. In Benzollösung entsteht eine Reaktion erst im zugeschmolzenen Rohre über 145°. In Chloroformlösung dagegen scheint die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur einzutreten.

In keinem Fall konnte jedoch mehr als möglicherweise eine Spur von Chlorphenanthren erhalten werden, trotzdem die Versuchsbedingungen vielfach geändert wurden. So z. B. ist, um das Phosphoroxychlorid rasch zu beseitigen, sowohl in offener Schale als in einem mit Luftpumpe verbundenen Kolben gearbeitet worden.

Der einzige Körper, welcher aus der Reaktionsmasse rein isoliert werden konnte, ist ein in Alkohol schwerlöslicher, in Benzol leichtlöslicher, in kleine weisse Blätter mit Schmelzp. 179°—181° kristallisierender.

Er enthält kein Chlor, wohl aber Phosphor und wird bei beharrlichem Kochen in Kalilauge gelöst. Ich trage deshalb keinerlei Bedenken, ihn mit dem von LÖWENSTEIN[1] dargestellten, *neutralen Phosphorsäureester* mit Schmelzp. 180°—182° zu identifizieren.

Bei einer Gelegenheit habe ich auch eine kleine Quantität weisse, glänzende Kristallschuppen mit Schmelzp. 285°—289° erhalten, welche sowohl Phosphor als auch Chlor enthielten.

[1] L. c. S. 37; Ann. **321**: 293 (1902).

Auch mit *Thionylchlorid* reagiert das Phenanthrol beim Erwärmen, aber auch diese Reaktion führt zu keinen fassbaren Produkten.

Phenanthren-3-sulfinsäure?

$C_{14}H_9SO_2H$.

Diese Verbindung habe ich auf dieselbe Weise herzustellen versucht, welche HEFFTER[1] angewendet hat, um eine Anthracensulfinsäure zu machen, nämlich so, dass das Chlorid in Toluollösung mit Zinkstaub und etwas Wasser reduziert wurde. Der Zinkniederschlag wurde mit Sodalauge digeriert und die Sulfinsäure mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Schwerlöslich in Aceton, besser in Aceton + Wasser, leichtlöslich in Natronlauge, woraus sie wieder von Schwelfelsäure gefällt wird. Schmilzt nicht unter 285°.

Die Methode ist nicht gut. Teils wird nicht alles Chlorid reduziert, teils scheint die Reaktion zu weit gegangen zu sein, denn es bildet sich auch ein unten besprochener S-haltiger Körper mit Zersetzungspunkt 217°.

Versuche die Sulfinsäure weiter zu reduzieren.

Nach HEFFTER (l. c.) wurde rohes sulfinsaures Zink in einen in einem Kältegemisch stehenden Kolben mit Zinkstaub und konzentrierter Salzsäure gegeben. Starker Geruch von H_2S trat auf. Zink wurde zugesetzt bis sich nicht einmal in der Wärme Wasserstoffgas entwickelte, wonach die Masse mit chlorwasserstoffhaltigem Alkohol extrahiert wurde. Aus dieser Alkohollösung trennte sich ein Körper ab, welcher durch wiederholte Umkristallisationen aus Eisessig mit Schmelzp. 160°—163°, umgeschmolzen 164°—165°, gewonnen wurde. Scheint auch in einer Modifikation mit Schmelzp. 149° auftreten zu können. In Natronlauge nicht löslich.

Bei einer Gelegenheit wurde aus dieser (?) Verbindung durch Fällen in Eisessiglösung mit einer solchen von Quecksilberchlorid ein flockiger Niederschlag gewonnen, welcher getrocknet unter Zersetzung bei 230°—240° schmilzt, Quecksilber enthält und beim Kochen mit ziemlich konzentrierter

[1] Ber. **28**: 2262 (1895).

Salzsäure den bei 149° und 160° schmelzenden Körper regeneriert.

Aus der ursprünglichen Alkoholmutterlauge wurde ein Körper erhalten, welcher in Eisessig schwerlöslich ist, leichter in Toluol, und aus diesen Flüssigkeiten wiederholte Male umkristallisiert sich bei 217°—219° als schmelzbar erwies und sich bei 219° plötzlich zersetzte.

Die Einwirkung von Brom auf Kaliumphenanthren-3-sulfonat.

Durch Einwirkung von 2 Atomen Brom in Form von gesättigtem Bromwasser auf eine Lösung von Kaliumsalz bei 100° während 6—10 Stunden wurde eine tiefrote Lösung erhalten, welche beim Abkühlen eine geringe Menge weisses, in Nadeln oder schmalen Blättchen kristallisierendes Salz absetzte, das sich als ein *Monobromphenanthrensulfonat* erwies.

0,2170 g, an der Luft getrocknet, verloren bei 100—110° 0,0047 g Wasser.

	Ber. für $C_{14}H_8BrSO_3K + {}^1/_2H_2O$	Gef.
H_2O	2,3	2,2

I. 0,2094 g, getrocknet, gaben 0,1090 g AgBr.
II. 0,1853 g, bei 183° getrocknet, gaben 0,0412 g K_2SO_4.

	Ber. für $C_{14}H_8BrSO_3K$	Gef.
Br	21,3	22,2
K	10,4	10,0

Bei einem anderen Versuche mit 4 Atomen Brom wurde obengenanntes Salz nicht erhalten. Nach starker Konzentration dagegen eine rote Masse, welche nach mehreren Umkristallisationen aus verdünntem Alkohol in Form von feinen Nadeln oder sehr langgestreckten, rechteckigen Blättern von prachtvoll gelbroter Farbe gewonnen wurde. Enthielten kein Brom. In Wasser leicht löslich, schwerer in Alkohol. Durch Zusatz von Alkalien wird die Lösung entfärbt und wird sie mit starker Kalilauge gekocht, wird sie erst rot, dann schmutziggelb bis grün und trübe.

Es ist deutlich, dass hier das von FREY[1] dargestellte Kaliumphenanthrenchinon-3-sulfonat vorliegt.

[1] L. c. S. 60; Ann. **321**: 341 (1902).

0,3170 g, bei 210° getrocknet, gaben 0,0836 K_2SO_4.

	Ber. für $C_{14}H_7O_2SO_3K$	Gef.
K	12,0	11,8

II. Phenanthren-2-sulfosäure.

Theoretischer Teil.

Die Phenanthren-2-sulfosäure hat die Sulfosäuregruppe in Parastellung zur Diphenylbindung und in Metastellung zur »Brücke». Auch diese Säure entsteht ebenso wie die 3-Säure bei Sulfonierung sowohl bei höherer als auch bei niedrigerer[1] Temperatur; nach einer Angabe von REKNER,[2] soll doch die Ausbeute, je höher die Temperatur ist, bis zu einer gewissen Grenze besser werden, welche Angabe ich bestätigen kann. Über diese Frage vergl. Seite 97 und 118. Obgleich die Sulfosäure wohl bei allen Sulfonierungsversuchen seit GRAEBE[3] zugegen gewesen ist, ist sie doch erst später als die 3- und 10-Säure isoliert und charakterisiert worden. Die Anregung zu ihrer Nachforschung wurde dadurch gegeben, dass sich das s. g. REH's[4] Phenanthrol mit Schmelzp. 112° als ein Gemisch von wenigstens zwei Phenanthrolen mit Schmelzp. 123° (3-Phenanthrol) und 169° erwiesen hat, und REKNER[5] nahm sich deshalb vor, in dem beim Neutralisieren der Sulfonierungsmasse mit Bariumcarbonat als Niederschlag entstehenden Gemisch von Bariumsulfat und schwerlöslichen Bariumsulfonaten nach einer neuen Sulfosäure zu suchen. Es gelang[6] ihm auch nach Auskochen des Niederschlags mit Schwefelsäure als schwerlösliches Ferrosalz eine neue Sulfosäure zu isolieren, welche ein bei 169° schmelzendes Phenanthrol ergab. Ferner ist diese Säure in Form von Bleisalz von PSCHORR[7] durch Sulfonierung in Chloroformlösung mit Chlorschwefelsäure und Scheiden der isomeren Bleisalzen durch fraktionierter Kristallisation hergestellt worden.

[1] Siehe S. 118.
[2] REKNER: Über eine dritte Phenanthrensulfosäure und ihre Abkömmlinge. Inauguraldissertation. Zürich. 1901. S. 11.
[3] Vergl. die Geschichte der 3-Sulfosäure S. 11.
[4] Vergl. die Geschichte der 3-Sulfosäure S. 10.
[5] L. c. S. 8.
[6] L. c. S. 16; Ann. **321:** 259 (1902).
[7] Ber. **34:** 4004 (1901).

Betreffs des Beweises für die Konstitution dieser Säure, muss dieselbe Bemerkung gemacht werden wie bezüglich der 3-Sulfosäure; der Beweis gilt eigentlich dem der Säure entsprechenden Phenanthrol.

Sein Acetylderivat gibt bei Oxydation nach REKNER[1] Phenanthrolchinon mit Schmelzp. 280°—283° und aus diesem kann man einen Methyläther mit Schmelzp. 170°—171°[2] erhalten. Dasselbe Phenanthrolchinon und Methyläther sind von SCHWABACHER[3] aus einem von ANSCHÜTZ und MEYER[4] gefundenen Amidophenanthrenchinon dargestellt worden, welches seinerseits von einem von ANSCHÜTZ und MEYER[5] hergestellten Nitrophenanthrenchinon herstammte. Die Konstitution der letztgenannten Verbindung ist von STRASBURGER[6] auf zweierlei Weise festgestellt worden. *Teils* gibt sie bei weiterer Nitrierung ein Dinitrophenanthrenchinon, welches bei der Oxydation in eine Dinitrodiphensäure übergeht, welche auch G. SCHULTZ[7] in Händen gehabt und deren Reduktionsprodukt, eine Diamidodiphensäure, wie erwiesen, auf Benzidin zurückgeführt werden kann. *Teils* gibt das Mononitrophenanthrenchinon bei der Oxydation eine Mononitrodiphensäure, welche zu Amidodiphensäure reduziert werden kann, die bei der Destillation mit gelöschtem Kalk ein Monoamidofluoren gibt, das auch aus *p*-Nitrofluoren[8] hergestellt werden kann. Seine Konstitution geht daraus hervor, dass es bei Oxydation in ein Nitrodiphenylenketon übergeht, welches mit einem von G. SCHULTZ[9] hergestellten und seiner Konstitution nach als Paraderivat bestimmten identifiziert werden kann.

Aus dem Obenstehenden geht hervor, dass die Hydroxylgruppe bei dem in Frage kommenden Phenanthrol mit grösster Wahrscheinlichkeit in Parastellung zur Diphenylbindung steht. Dieses wurde durch PSCHORR's[10] Synthese vom 2-Methoxyphenanthren laut vorher angegebener Methode (vergl. S. 12) mit 6-Nitro-3-Methoxybenzaldehyd als Ausgangsmaterial vollauf bewiesen.

[1] L. c. S. 23; Ann. **322**: 159 (1902).
[2] L. c. S. 28; Ann. **322**: 163 (1902).
[3] SCHWABACHER, Über Phenanthrolchinone. Diss. Zürich. 1901. S. 23 u. 33.
[4] Ber. **18**: 1942 (1885).
[5] Ber. **9**: 1404 (1876).
[6] Ber. **16**: 2346 (1883).
[7] Ann. **196**: 26 (1879).
[8] Ber. **17**: 108 (1884).
[9] Ann. **203**: 103 (1880).
[10] Ber. **34**: 3999 (1901).

Geben wir also hier eine Zusammenstellung von solchen Präparaten, welche sowohl von Phenanthrol aus hier in Frage kommender Sulfosäure, als auch ausserdem nach anderen Methoden, welche Aufklärung über die Konstitution des Produktes (»synthetische» Präparate) geben, dargestellt worden sind, so erhalten wir folgenden Vergleich:

1) Der von der Sulfosäure herstammende Methyläther des Phenanthrols wird von REKNER[1] als dünne, farblose Blättchen mit Schmelzp. 100°—101° beschrieben und von PSCHORR[2] als farblose Blättchen vom Schmelzp. 99° (korr.). Das Pikrat schmilzt bei 124° (korr.). Das synthetische Präparat des letzteren besteht aus glänzenden Blättchen mit Schmelzp. 99° (korr.) und gibt auch ein bei 124° schmelzendes Pikrat.

2) Phenanthrolchinon aus der Sulfosäure ist laut REKNER[3] ein in langen, haardünnen Nadeln von tiefbrauner bis schwarzer Farbe kristallisierender Körper mit Schmelzp. 280°—283°. Derselbe Körper aus Nitrophenanthrenchinon wird von SCHWABACHER[4] als kleine, schwarzbraune Nadeln mit Schmelzp. 293° (in der Diss.) oder 283° (in den Annalen) beschrieben.

3) Der Methyläther zu den unter 2) beschriebenen beiden Substanzen wird als tiefrote Nadeln mit Schmelzp. 170°—171°, resp. rote Nadeln vom Schmelzp. 159°, wahrscheinlich nicht völlig rein, beschrieben.[5]

4) Das Acetylderivat zu den in 2) genannten Körpern ist teils aus der Sulfosäure dargestellt worden von REKNER,[6] welcher dasselbe als rote Nadeln und Blättchen mit Schmelzp. 215°—216° erhalten hat und von PSCHORR,[7] welcher es als gelbe Stäbe mit Schmelzp. 222° (korr.) gefunden hat, teils aus dem Nitrophenanthrenchinon von ANSCHÜTZ,[8] rotgelbe Nadeln vom Schmelzp. 200°—210° und von SCHWABACHER,[9] welcher es als kleine gelbe Blättchen mit Schmelzp. 208°—210° erwähnt.

Trotz der weniger guten Übereinstimmung zwischen den Schmelzpunkten in einigen Fällen, darf man doch, besonders

[1] L. c. S. 26; Ann. **321**: 306 (1902).
[2] Ber. **34**: 4005 (1901).
[3] L. c. S. 23; Ann. **322**: 159 (1902).
[4] L. c. S. 23; Ann. **322**: 160 (1902).
[5] Ann. **322**: 163, 164 (1902).
[6] L. c. S. 24; Ann. **322**: 161 (1902).
[7] Ber. **34**: 4006 (1901).
[8] Ber. **18**: 1944 (1885).
[9] L. c. S. 30.

unter Berücksichtigung von PSCHORR's Arbeit, den Charakter eines 2-Derivates des aus fraglicher Sulfosäure herstammenden Phenanthrols, als wohl bewiesen betrachten.

Es bleibt noch nach, die Gründe zu erwähnen, auf welche hin ich die Behauptung begründe, dass die in dieser Abteilung behandelten Sulfosäurederivate zu derselben Serie gehören, welche von vorgenannten Forschern, aus oben angegebenen Gründen, die 2-Serie genannt wird.

1) Das als Ausgangsmaterial dienende Kalisalz ist, wenn auch auf teilweise anderer Methode aus denselben im Wasser unlöslichen Bariumrückständen, woraus REKNER[2] seine Säure hergestellt hat, gewonnen worden.

2) Aus diesem Kalisalze direkt mit Methylsulfat oder indirekt über Chlorid mit Methylalkohol hergestellter Methylester wurde in seinen Eigenschaften als mit dem von REKNER hergestellten übereinstimmend befunden (vergl. S. 65).

3) Aus Kalisalz durch Schmelzen von Kali gewonnenes Phenanthrol stimmte genau mit dem von REKNER und von PSCHORR dargestellten überein (vergl. S. 69).

Übrigens sind im experimentellen Teile weitere Angaben wiederzufinden, welche die Einheitlichkeit und den gegenseitigen Zusammenhang der hergestellten Derivate erhärten.

Experimenteller Teil.[2]

Herstellung des Ausgangsmateriales.

Das für diese Untersuchung als Ausgangsmaterial dienende Kaliumphenanthren-2-sulfonat ist als Nebenprodukt beim Sulfonieren nach M. KUNZ[3] bei 120°—130° erhalten worden. Das beim Neutralisieren des Sulfonierungsgemisches mit Bariumcarbonat entstandene Bariumsulfat enthält trotz vielfachen Auskochens noch sehr viel organische Substanz. Bei zwei verschiedenen Versuchen verlor das scharf getrocknete Sulfat beim Glühen 17 bez. 19 % an Gewicht. Wenn auch ein kleiner Teil dieses Gewichtsverlustes von Kohlensäure aus in Überschuss zugesetztem Bariumcarbonate herrührt, muss doch,

[1] L. c. S. 8, 16.

[2] Die in dieser Abteilung beschriebenen Derivate sind in den Ann. **379:** 79 (1911) kurz charakterisiert.

[3] M. KUNZ. L. c. S. 120; Ann. **321:** 263 (1902).

da das Sulfat kein unsulfoniertes Phenanthren enthält, der weitaus grösste Teil von Sulfosäuren herrühren. 2- und 3-Sulfosäure kommen beide vor.

Um die 2-Sulfosäure zu gewinnen, habe ich folgendermassen gearbeitet. Das bei einer Sulfonierung von 100 g Phenanthren entstandene Bariumsulfat wird mit viel Wasser zerkocht und dann mit verdünnter Schwefelsäure (22 %) so lange versetzt, bis die Kohlensäureentwicklung aus Bariumcarbonat aufgehört hat. 40—80 ccm sind dazu nötig. Danach setzt man noch 100 ccm zu und kocht es weitere 20—25 Minuten. Nach dem Filtrieren wird die Flüssigkeit mit konzentriertem Ammoniak in Überschuss versetzt und stark eingeengt. Das nach völligem Erkalten auskristallisierte Ammoniumsalz wird scharf abgesaugt, in viel kochendem Wasser gelöst und nach und nach, solange noch Ammoniakgeruch wahrgenommen werden kann, mit Kalilauge versetzt. Man konzentriert so bis zur Bildung einer Salzhaut und lässt kristallisieren. Das Salz wird umkristallisiert. Die Ausbeuten sind ziemlich wechselnd; von 17 Sulfonierungen haben zwei weniger als 10 g gegeben, vier 10—20 g, fünf 20—30 g, vier 30—40 g und zwei über 40 g, im Mittel 26 g. Dieses Rohsalz ist aber gar nicht einheitlich, es muss einem systematischen Fraktionieren unterworfen werden. Dieses Fraktionieren wird durch die Beschaffenheit des Kalium-2-Sulfonates sehr lästig. Wie alle Phenanthrensulfonate bildet es sehr gern übersättigte Lösungen. Wenn die Übersättigung endlich aufgehoben wird, kristallisiert das Salz auf einmal in äusserst kleinen Kristallen, die unter dem Mikroskope kurzem, zottigem Haare ähneln. Das auskristallisierte Salz mit der Lauge sieht wie saure Milch mit ihren Molken aus, es ist sehr voluminös und äusserst schwer zu filtrieren. Durch kräftigstem Saugen ist es nur bis zur Butterkonsistenz zu bringen, dann muss man das zurückgebliebene Wasser verdunsten lassen und erhält so das Salz in filzige Kuchen. Einmal habe ich durch Fraktionieren von 397 g Rohsalz, 47 g 2-Sulfonat und einmal durch Fraktionieren von 250 g Rohsalz 61 g 2-Sulfonat in den schwerlöslichen Fraktionen erhalten, das wenigstens ziemlich rein war und als Ausgangsmaterial für diese Untersuchung gedient hat. Das in den leichtlöslicheren Fraktionen gehende Salz enthält noch 2-Sulfonat und daneben viel 3-Sulfonat, andere Produkte habe ich nicht konstatiert. Über eine

ev. bessere Metode, die 2- und 3-Salze zu trennen, siehe Einleitung, Seite 8.

Phenanthren-2-sulfosäure.

$$C_{14}H_9SO_3H + H_2O.$$

Die Säure *entsteht* nach mehrtägigem Kochen von Sulfochlorid mit Wasser. Erhitzt man in zugeschmolzenem Rohre bei 126°, ist die Umsetzung bald beendigt. Auch durch Versetzen einer Pyridinlösung des Methylesters mit Wasser erhält man momentan, unter Freiwerden von Wärme, eine Flüssigkeit, die sich verhält, als ob sie freie Säure enthalte. Längeres Stehenlassen einer wässrigen Alkohollösung bewirkt auch Bildung freier Säure.

Der grösste Teil, der bei dieser Untersuchung benutzten, freien Säure ist folgendermassen *hergestellt* worden. 12,4 g Sulfochlorid wurden mit 25—30 ccm Wasser in einem Jenarohre eingeschmolzen und eine Stunde auf 130°—135° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Inhalt eine fast weisse, kleisterähnliche, aus äusserst kleinen Nadeln bestehende Masse. Es galt nun, den Chlorwasserstoff zu entfernen. Durch nochmaliges Verdünnen mit Wasser und Einengen liess sich dies nur mangelhaft bewerkstelligen. Umkristallisieren aus Wasser konnte nicht benutzt werden, da es sich vollkommen unmöglich erwies, durch Filtrieren die Mutterlauge von der kleisterartigen Säure zu trennen. Also liess man das Wasser auf dem Wasserbade und über Schwefelsäure verdunsten. Der Chlorwasserstoff konnte nachher durch Stehenlassen über gesättigter Natronlauge im Vakuumexsikkator fast völlig beseitigt werden. Ausbeute 12,8 g Säure mit 8,4 % Wasser, entsprechend 11,7 g wasserfreie, berechnet 11,6.

Um vollkommen reine Säure für die Leitfähigkeitsmessung zu bekommen, fällte ich einen kleinen Teil obigen Präparates mit einem Überschuss von Bariumchloridlösung. Das ausgeschiedene Salz konnte durch Waschen völlig von Chlor befreit werden, wobei ein wenig Salz kolloidal durch das Filtrum ging, wie es auch gut gewaschenes Bariumsulfat zu tun pflegt. Das Bariumsalz wurde dann mit etwas weniger als der berechneten Menge Schwefelsäure in sehr viel Wasser gekocht. Die Umsetzung ging ausserordentlich langsam vor sich, und wurde vielleicht nie vollständig. Der Niederschlag wurde abfil-

triert, die Lösung auf dem Wasserbade und über Schwefelsäure eingetrocknet, schliesslich aus Benzol umkristallisiert und nochmals über Schwefelsäure getrocknet.

Freie Säure, obgleich nicht ganz rein, ist auch durch Fällen von nach PSCHORR[1] dargestelltem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff erhalten worden.

Die *Beschaffenheit* der Säure ist, wie oben gesagt, in feuchtem Zustande kleisterartig. Wahrscheinlich ist sie aus kleinen Nadeln zusammengesetzt. Bei dem sehr langsamen Erkalten im Bombenofen erreichten diese Nadeln eine unter der Lupe wahrnehmbare Grösse. Das nach der ersten Methode hergestellte Präparat war nach dem Trocknen ein etwas rötliches Pulver, das nach dem Umkristallisieren aus Toluol noch rötlicher aber nun völlig frei von Chlor wurde. Das aus Bariumsalz stammende Präparat war fast weiss, die Lösung doch ziemlich stark gelb. Die Säure ist als ziemlich leichtlöslich in Wasser anzugeben, ist jedoch viel weniger löslich als die 3-Sulfosäure. Von Wasser mit einer der Säure äquivalenten Chlorwasserstoffmenge (bei Zerlegung des Chlorides mit Wasser im Einschmelzofen) braucht die Säure zur Lösung mehr als die 20-fache Menge. In kochendem Benzol ist sie schwer löslich, leichter in Toluol; kochendes Nitrobenzol nimmt beträchtliche Quantitäten auf. Beim Erkalten fällt die Säure als flockiger Niederschlag, der schwer vom Lösungsmittel zu befreien ist.

Der *Schmelzpunkt* ist ein wenig unbestimmt. Er fällt bald ein oder zwei Grad über, bald ebensoviel unter 150°. Er ist nicht scharf, zuerst zieht sich die Probe zusammen, schmilzt dann, aber wird erst später durchsichtig. Wenn das Säurepräparat aus Bariumsalz zum konstanten Gewicht über Schwefelsäure getrocknet war und 1 H_2O enthielt, zog es sich bei 147°—148° etwas zusammen, schmolz bei 149°, wurde aber erst bei 150°—151° durchsichtig. Dieser Schmelzpunkt wird durch vorheriges Erhitzen auf 75°, 91° oder 117° nicht geändert. Bei der letzteren Gelegenheit jedoch wurde die Säure dunkel. Über den Schmelzpunkt erhitzt geht sie in ein dunkles Glas über, das mit Wasser eine trübe Lösung gibt.

0,8994 g über Schwefelsäure getrocknete Säure aus Bariumsalz wurden auf 100 ccm gelöst. 40,00 ccm dieser Lösung verbrauchten 12,98 ccm 0,10028 n Lauge.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_3H + H_2O$	Gef.
H_2O	6,5	6,6

[1] Ber. **34**: 4004 (1901).

Versuche das Leitvermögen der Säure zu bestimmen.

Solche Versuche sind sowohl mit Säure aus Sulfochlorid wie auch mit Säure aus Bariumsalz angestellt worden. Leider sind sie als ziemlich misslungen zu bezeichnen. Das molekulare Leitvermögen weist nämlich ein Maximum auf. Dies kann wohl auf einen geringen Gehalt des Wassers an Ammoniumcarbonat beruhen,[1] der sich nicht zu erkennen gibt, bevor eine Spur von Säure zugesetzt wird. Das Wasser hatte nämlich ein Leitvermögen von nur 1,1. 10^{-6} rez. Ohm. Es ist auch möglich, dass eine geringe Verunreinigung der Säure oder andere Ursachen — wie Adsorption an den Elektroden — mitgespielt haben. Die verschiedenen Verdünnungen sind teils durch Verdünnen einer Standardlösung auf das Doppelte etc., teils durch Setzen eines gemessenen Volumens von der Standardlösung zu 50 ccm Wasser hergestellt worden. Im ersteren Falle sind die Messungen in einem Widerstandsgefässe nach ARRHENIUS, im zweiten Falle mit einem Tauchgefäss angestellt worden. In folgender Tabelle VII sind die molekularen Leitvermögen bei verschiedenen Verdünnungen verzeichnet. Die Messungsreihe **1** bezieht sich auf Säure aus Chlorid, aus Toluol umkristallisiert, *a* sind die Messungen im Arrhenius-gefäss, *b* die mit dem Tauchgefässe angestellten. **2** sind Messungen mit dem Tauchgefässe an nicht umkristallisierter »Säure aus Chlorid», **3** in gleicher Weise ausgeführte Messungen an »Säure aus Bariumsalz», aus Benzol umkristallisiert.

Tabelle VII 18,°00.

v etwa:	1		2	3
	a	*b*		
32	308,8			—
64	315,1	318,3	318,7	322,6
128	321,2	320,6	324,4	327,9
256	323,2	326	328	331
512	319,9	322	329	334
1024	320,4	321	329	329
2048	—	312	331	329
2782	—	297	—	—

[1] OSTWALD, Journ. f. pr. Ch. [2] **31**: 441 (1885), WHETHAM & PAINE, C. Bl. 1908 II: 1980.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, schwanken auch die Resultate etwas, was auf für die Bestimmungen nicht genügend reine Präparate hinweist. Soviel kann man doch bei einem Vergleiche mit der entsprechenden Untersuchung über die 3-Sulfosäure sagen, dass *die Leitfähigkeit der 2-Sulfosäure sich sehr wenig von der der 3-Sulfosäure unterscheidet.*

Einige Salze der Phenanthren-2-sulfosäure.

Die Salze sind meistens durch Fällen und Auswaschen des schwerlöslichen Niederschlages hergestellt worden. Sie besitzen kein charakteristisches Aussehen, sondern kristallisieren meist in dendritischen Kristallen, welche schmierige Niederschläge bilden, die gewöhnlich nur sehr schwer von Wasser zu befreien sind. Es ist auch schwierig zu wissen, wo das hygroskopische Wasser aufhört und das Kristallwasser beginnt. Gewöhnlich geht das meiste Wasser beim Erhitzen auf eine willkürlich gewählte, höhere Temperatur fort, aber bei stärkerer Erhitzung verliert das Salz allmählich noch etwas an Gewicht, ohne dass Zersetzung wahrnehmbar ist (siehe das K-Salz). Als Analysenmaterial hat der bei den Löslichkeitsbestimmungen übrig bleibende Bodenkörper gedient, der wenigstens eine Woche mit Wasser gewöhnlicher Temperatur in Berührung gewesen ist.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen sind die Salze mit Wasser im Thermostat bei 20,°0 6 bis 7 Tage geschüttelt worden, wonach mindestens 30 bis 50 g Lösung in ein Kölbchen filtriert und gewogen wurden. Die Lösung wurde dann eingeengt und das Salz *wasserfrei* gewogen. Nur das Ferrosalz wurde auf andere Weise, als Fe_2O_3, bestimmt.

Auch die Salze der 2-Sulfosäure zeigen grosse Neigung zur Übersättigung. Inwiefern diese Neigung der der 3-Sulfosäure[1] gleichkommt, ist nicht näher untersucht. Ein vereinzelter Versuch mit 2-Calciumsalz weist keine erheblichere Übersättigung auf, was vielleicht damit zusammenhängt, dass das 2-Calciumsalz ohne Kristallwasser kristallisiert.

Kaliumphenanthren-2-sulfonat.

$$C_{14}H_9SO_3K + {}^1/_2\,H_2O.$$

Dieses Salz ist von REKNER[2] als weisse Blättchen beschrie-

[1] Vergl. S. 34.
[2] Ann. **321:** 274 (1902).

ben, die nach dem Trocknen im Exsikkator wasserfrei sind. Ich habe es sowohl direkt durch Fraktionieren der Salzmischung aus dem Bariumsulfat (S. 52) als auch aus Säure und Kalihydrat hergestellt und es als einen Brei feiner, verfilzter Kristalle erhalten. Aus verdünnter, kalter Lösung als feine Nadeln und Haare, auch einzelne Blätter unbestimmter Form. Der Gewichtsverlust des über Schwefelsäure getrockneten Salzes entspricht beim Erhitzen gegen 200° genau $^1/_2\,H_2O$. Der weitaus grösste Teil dieses Wassers geht schon unter 100° fort; so verlor bei einem Versuche das Salz bei 94° 2,72 % an Gewicht, bei allmählichem Steigern der Temperatur nach und nach mehr, so dass es bei 191° noch 0,27 %, in Summa 2,99 % verloren hatte. — Der gefundene Kaliumgehalt des gegen 200° getrockneten Salzes entspricht doch besser dem des Kaliumsalzes mit noch $^1/_2\,H_2O$ als dem des wasserfreien Salzes (vergl. auch das Bariumsalz). Hier muss doch auch auf die grosse Schwierigkeit, dieses Salz ohne Verlust zu verbrennen, hingewiesen werden.

Die Analysen beziehen sich auf verschiedene Präparate.

100 g Wasser lösen bei 20° 0,273 g Salz. Bei Kochtemperatur der gesättigten Lösung 7,3 g.

I. 0,3085 g, über Schwefelsäure getr., verloren bei 210° 0,0090 g.
II. 0,3853 g » » » » » 186° 0,0105 g.
III. 0,6728 g » » » » » 191° 0,0201 g.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_3K + {}^1/_2H_2O$	Gef. I	Gef. II	Gef. III
H_2O	3,0	2,9	2,7	3,0

I. 0,3748 g bei 186° getrocknet, gaben 0.1051 g K_2SO_4.
II. 0,6488 g » 191° » » 0,1816 g K_2SO_4.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_3K$	Gef. I	Gef. II
K	13,2	12,6	12,6

Ammoniumphenanthren-2-sulfonat.

Das Ammoniumsalz beschreibt REKNER[1] als weisse Blättchen. Aus Sulfosäure und Ammoniak hergestellt kristallisiert es in Anhäufungen von zipfeligen, weissen Blättchen. Nach Erhitzen auf dem Wasserbade ist es wasserfrei.

100 g Wasser lösen bei 20° 0,37 g Salz.

[1] L. c. S. 17; Ann. **321**: 273 (1902).

Natriumphenanthren-2-sulfonat.

$C_{14}H_9SO_3Na + {}^1/_2\,H_2O$.

Dieses Salz, aus Säure und Natriumhydrat hergestellt, kristallisiert als kleine, seidenglänzende, unregelmässige, oft strauchartig verzweigte Blätter oder Nadeln mit ${}^1/_2\,H_2O$ (vergl. das Kaliumsalz!), das zum grössten Teil unter 100° fortgeht.

100 g Wasser lösen bei 20° 0,42 g Salz.

0,5704 g, über Schwefelsäure getrocknet, verloren beim Erhitzen auf 186° 0,0174.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_3Na + {}^1/_2H_2O$	Gef.
H_2O	3,1	3,1

0,5530 g, wasserfrei, gaben 0,1371 g Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_3Na$	Gef.
Na	8,2	8,0

Calciumphenanthren-2-sulfonat.

$(C_{14}H_9SO_3)_2Ca$.

Das Calciumsalz wurde durch Fällen von Calciumchloridlösung mit Natriumsulfonat als kleine, undeutliche Kristalle, auch als einzelne, grössere Blätter erhalten. Der Bodenkörper nach der Löslichkeitsbestimmung bestand aus äusserst kleinen Kristallen umbestimmter Form und ohne Kristallwasser.

100 g Wasser lösen bei 20° 0,024 g Salz.

0,4027 g, bei 198° getrocknet, gaben 0,0981 g $CaSO_4$.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Ca$	Gef.
Ca	7,2	7,2

Bariumphenanthren-2-sulfonat.

$(C_{14}H_9SO_3)_2\,Ba + {}^1/_2\,H_2O$.

Das Bariumsalz wurde durch Mischen warmer Lösungen von Natriumsulfonat mit Bariumchlorid als kleine, in leichte Flocken vereinigte Kristalle erhalten. Enthält ${}^1/_2\,H_2O$(?), das zum grössten Teil unter 100° fortgeht (vergl. das Kaliumsalz).

100 g Wasser lösen bei 20° 0,016 g Salz.

0,3810 g, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 198° 0,0053 g Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba + {}^1/_2H_2O$	Gef.
H_2O	1,4	1,4

0,3757 g, bei 198° getrocknet, gaben 0,1330 g $BaSO_4$.

	Ber. für. $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba$	Gef.
Ba	21,1	20,8

Magnesiumphenanthren-2-sulfonat.

$$(C_{14}H_9SO_3)_2Mg + 6\,H_2O.$$

Das Magnesiumsalz ist durch Fällen von Magnesiumsulfatlösung mit Sulfosäure als rötliche Dendriten hergestellt worden. Der Bodenkörper der Löslichkeitsbestimmung bestand aus ungewöhnlich grossen, langgestreckten, unregelmässigen Blättern, die über Schwefelsäure getrocknet $6\,H_2O$ enthielten. Dieses Wasser geht zum grössten Teil unter 122° fort.

100 g Wasser lösen bei 20° 0,051 g Salz.

0,1395 g, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 193° 0,0234 g Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Mg + 6H_2O$	Gef.
H_2O	16,7	16,8

0,2249 g, bei 193° getrocknet, gaben 0,0500 g $MgSO_4$.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Mg$	Gef.
Mg	4,5	4,5

Zinkphenanthren-2-sulfonat.

$$(C_{14}H_9SO_3)_2Zn + 6\,H_2O.$$

Dieses Salz, aus Sulfosäure und Chlorzink dargestellt, sieht wie das Magnesiumsalz aus und enthält auch $6\,H_2O$.

100 g Wasser lösen bei 20° 0,083 g Salz.

0,2563 g, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 192° 0,0397 g Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Zn + 6H_2O$	Gef.
H_2O	15,7	15,5

0,2307 g, bei 193° getrocknet, gaben 0,0318 g ZnO.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Zn$	Gef.
Zn	11,3	11,1

Ferrophenanthren-2-sulfonat.

$$(C_{14}H_9SO_3)_2Fe + 5\,H_2O.$$

Das Ferrosalz wurde vorher von REKNER[1] als undeutlich kristallinischer Niederschlag beschrieben. Ich habe es durch Kochen von Eisenpulver mit sehr verdünnter Säure hergestellt. Kristallisierte als ein flockiger Niederschlag aus feinen Fäden, der im Gegensatz zu den übrigen Salzen leicht zu filtrieren war. Kristallisiert auch in Nadeln. — Der Bodenkörper war völlig weiss und bestand aus kleinen zipfeligen, langgestreckten Blättern. Gibt etwas Wasser über Schwefelsäure ab, das so getrocknete Salz verliert bei 110° $5\,H_2O$. Bei stärkerem Erhitzen nimmt das Gewicht noch etwas ab und eine Braunfärbung tritt gleichzeitig ein.

100 g Wasser lösen bei 20° 0,044 g Salz.

0,4340 g, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 110° 0,0590 g Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Fe + 5H_2O$	Gef.
H_2O	13,6	13,6

0,3750 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,0515 g Fe_2O_3.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Fe$	Gef.
Fe	9,8	9,6

Bleiphenanthren-2-sulfonat.

$$(C_{14}H_9SO_3)_2Pb + H_2O.$$

Das Bleisalz hat PSCHORR[2] hergestellt und als mit $2\,H_2O$ kristallisierend beschrieben. Ich habe es sowohl durch Fraktionieren der beim Sulfonieren nach PSCHORR mit Chlorsulfosäure erhaltenen Mischung von Bleisalzen, als auch durch Fällen von Bleiacetat mit Kalium- und Ammoniumsulfonat und etwas freier Säure gewonnen. Den Bodenkörper bildeten kleine Blätter von unbestimmter Form mit $1\,H_2O$, das bei 113° fortgeht. Auch das nach PSCHORR erhaltene Salz, das mit Schwefelwasserstoff Phenanthren-2-sulfosäure gab, enthielt $1\,H_2O$.

100 g Wasser lösen bei 20° 0,014 g Salz.

I. Material nach PSCHORR hergestellt. 0,2990 g, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 180° 0,0071 g Wasser.

[1] L. c. S. 16; Ann. **321**: 259 (1902).
[2] Ber. **34**: 4004 (1901).

II. 0,4496 g, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 195° 0,0112 g Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb + H_2O$	Gef. I	II
H_2O	2,4	2,4	2,5

0,4384 g, bei 195° getrocknet, gaben 0,1853 g $PbSO_4$.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb$	Gef.
Pb	28,7	28,9

Kupferphenanthren-2-sulfonat.

Das Kupfersalz wurde durch Fällen von Kupfersulfat mit Alkalisulfonaten und etwas freier Säure gewonnen. Aus der grünen Lösung kristallisierten lange, wurmförmige Dendriten und lange Blätter. Der Bodenkörper bestand aus äusserst kleinen, drahtförmigen, blaugrünen Kristallen. Bei 110°—114° getrocknetes Salz scheint noch mindestens $1\,H_2O$ zu enthalten.

100 g Wasser lösen bei 20° 0,25 g Salz.

Silberphenanthren-2-sulfonat.

$C_{14}H_9SO_3Ag$.

Dieses Salz wurde aus Lösungen von Silbernitrat und Sulfosäure als ein weisser, flockiger Niederschlag von äusserst kleinen Kristallen erhalten. Bodenkörper ebenso und daneben vereinzelte, etwas grössere Blätter. Wasserfrei.

100 g Wasser lösen bei 20° 0,099 g Salz.

0,6700 g, bei 195° getrocknet, gaben 0,2617 g AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_3Ag$	Gef.
Ag	29,6	29,4

In folgender Tabelle sind Wassergehalt, Löslichkeit bei 20,°0, L, sowie auch die molekulare Normalität der gesättigten Lösungen, N, zusammengestellt (vergl. S. 35).

Tabelle VIII.

Salz von	H_2O	L	N
H_4N	—	0,37	0,013
Na	1/2	0,42	0,015
K	1/2	0,273	0,0092

Salz von	H_2O	L	N
Ag	0	0,099	0,0027
Mg	6	0,051	0,00095
Ca	0	0,024	0,00043
Fe	5	0,044	0,00077
Cu	—	0,25	0,0043
Zn	6	0,083	0,0014
Ba	½	0,016	0,00025
Pb	1	0,014	0,00019

Phenanthren-2-sulfochlorid.

$C_{14}H_9SO_2Cl$.

Zehn Teile des beim Fraktionieren erhaltenen, feingeriebenen und scharf getrockneten Kaliumsalzes wurden mit 11 bis 12 Teilen Phosphorpentachlorid in einem Kolben gut gemischt. Hierbei gerät bisweilen die Masse in Reaktion, die jedoch bald wieder nachlässt. Der Kolben wird dann eine Weile im Ölbade auf 125°—150° erhitzt. Nach Erkalten und Behandlung mit Wasser wurde mehrere Male aus Benzol und schliesslich aus Eisessig umkristallisiert. Man erhielt so 4—6 Teile reinen Chlorides mit Schmelzp. 156°. Weisse, zum Teil lange, spiessförmige Blätter. Schwerer löslich als 3-Chlorid in Äther und Benzol, scheint dagegen in Benzol leichter als in Eisessig löslich zu sein. 1 g braucht bei gewöhnlicher Temperatur zum Lösen etwa 200 ccm Äther oder 23 ccm Chloroform.

Als Beweis für die Einheitlichkeit dieses Körpers, der als Ausgangsmaterial sowohl für die Säure als für die meisten Derivate gedient hat, kann angeführt werden, dass kleine Rückstände nach Auflösen einer grösseren Menge in Äther und nach Umwandeln einer anderen Menge durch Methylalkohol in Methylester sehr nahe denselben Schmelzpunkt haben, wie die anfängliche Substanz.

Mit Methyl- und Äthylalkohol gibt das Sulfochlorid nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur die bezüglichen Ester.

Im Einschmelzrohre mit Wasser auf 126° erhitzt oder mit Wasser sehr lange gekocht gibt es die freie Säure. Die

Sulfosäuregruppe scheint schwerer abspaltbar zu sein als die der 3-Sulfosäure. Erhitzen im Einschmelzrohre mit der 20-fachen Menge Wasser auf 200°—220° während 4 Stunden reicht nicht aus, dagegen 2-stündiges Erhitzen auf 260°—280°. Das entstandene Phenanthren wurde durch seinen Schmelzpunkt identifiziert.

0,2655 g gaben (nach DENNSTEDT) 0,5932 g CO_2, 0,0797 g H_2O und 0,2199 g $BaSO_4$.

0,2048 g gaben 0,1044 g AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_2Cl$	Gef.
C	60,8	60,9
H	3,3	3,4
S	11,6	11,4
Cl	12,8	12,6

Nitrierversuche. Das Sulfochlorid wird von konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen; dagegen schnell von roter, rauchender Säure, doch sinkt auch die Einwirkung dieser Säure bei —18°—20° bis auf ein Minimum. Sie scheint sowohl nitrierend als auch oxydierend einzuwirken und es bildet sich eine Mischung, aus welcher reine Substanzen nur in minimalsten Mengen zu isolieren sind. Eine von diesen gibt schon bei 90°—100° nitrose Gase ab, eine andere schmilzt unter Gasentwicklung bei 153° und ist in organischen Solventien sehr schwerlöslig, weshalb es sich wahrscheinlich um Abkömmlinge des Bismononitrodihydrophenanthrens oder ähnliches[1] handelt. Durch die oxydierende Wirkung der Salpetersäure entstehen auch Chinonderivate. Nitrierversuche mit Salpeter und Schwefelsäure oder mit Schwefel- und Salpetersäure gaben auch keine einheitlichen Produkte. Bei Versuchen in Eisessiglösung mit und ohne Essigsäureanhydrid kristallisierte unverändertes Sulfochlorid aus.

Versuche Brom zu addieren in Äther oder Chloroformlösung resultierte nur in Wiedergewinnung des Ausgangsmateriales.

Sulfochlorid und Phosphorpentachlorid zusammen erhitzt geben keine fassbaren Produkte.

[1] SCHMIDT, Ber. **33**: 3251 (1900).

Phenanthrenchinon-2-sulfosäurechlorid.

$$C_{14}H_7O_2 . SO_2Cl.$$

2 g Sulfochlorid wurden in 57 g vorher erwärmten Eisessig gelöst und 2,5 g trockene, kristallisierte Chromsäure allmählich, so schnell als es das von der Reaktion allein erzeugte, heftige Kochen erlaubte, hinzugefügt. Dann wurde noch eine Minute gekocht. Die Lösung wurde, noch ziemlich warm, mit einem ebenso grossen Volumen Wasser versetzt und ein paar Stunden in Ruhe gelassen. Ein orangegelber Niederschlag, der sich inzwischen gebildet hatte, wurde dann abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1 g. Nach Umkristallisation aus Eisessig bestand das Chinonsulfochlorid aus einer tiefgelben Masse langer, rechteckiger und spitzer Blätter oder flacher Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 245°—246°.

0,2818 g gaben (nach DENNSTEDT) 0,5665 g CO_2, 0,0661 g H_2O, 0,1995 g $BaSO_4$ und 0,1338 g AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_7O_4SCl$	Gef.
C	54,8	54,8
H	2,3	2,6
S	10,5	9,7
Cl	11,6	11,7

Phenanthren-2-sulfamid.

$$C_{14}H_9SO_2NH_2.$$

Eine verdünnte Lösung Sulfochlorid in Benzol wurde mit dem mehrfachen Volumen konzentrierten Ammoniaks geschüttelt. Die Benzolschicht wurde von einem weissen, voluminösen Niederschlag erfüllt, der abfiltriert und gewaschen wurde. Das Amid entsteht so in guter Ausbeute und schon ziemlich rein. Durch Umkristallisieren aus Alkohol, worin es ziemlich schwerlöslich ist, erhält man es als weisse Blättchen mit Schmelzp. 253°—254°.

0,3260 g gaben 15,0 ccm Stickgas bei 15°,3 und 759,7 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{11}O_2SN$	Gef.
N	5,5	5,5

Phenanthren-2-sulfanilid.

$$C_{14}H_9SO_2NHC_6H_5.$$

Zwei Gramm Sulfochlorid wurden 10—12 Minuten mit 6 g frisch destilliertem Anilin gekocht. Nach dem Erkalten in Wasser gegossen, wonach Salzsäure zum Lösen des überschüssigen Anilins zugesetzt wurde. Das Reaktionsprodukt erstarrte jetzt zu einer schwach blaugrauen Masse, die zerkleinert, gewaschen und getrocknet wurde. Leichtlöslich in Benzol und Alkohol. Kristallisiert aus letzterem in sternförmig geordneten, weissen Nadeln mit Schmelzp. 157°—158°, der sich bei weiterer Umkristallisation aus Alkohol oder Benzol nicht ändert.

0,1351 g gaben 0,3582 g CO_2 und 0,0601 g H_2O.
0,3082 g gaben 11,8 ccm Stickgas bei 19° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{15}O_2SN$	Gef.
C	72,0	72,3
H	4,5	5,0
N	4,2	4,4

Phenanthren-2-sulfosäuremethylester.

$$C_{14}H_9SO_3CH_3.$$

Rekner[1] hat diese Verbindung als weisse, blaufluoreszierende Blätter mit Schmelzp. 96°—98° beschrieben. Da dieser Ester das einzige eigentliche Sulfosäurederivat ist, wodurch die Phenanthren-2-sulfosäure vorher charakterisiert worden ist, habe ich es mir angelegen sein lassen, ihn auf verschiedene Weise darzustellen, um die Zusammengehörigkeit der hier beschriebenen Derivate mit den vorher als 2-Derivaten bezeichneten zu beweisen.

Teils bin ich von dem durch Fraktionieren erhaltenen Kalisalz ausgegangen, von dem 10 g mit etwa 40 g Dimethylsulfat 15—20 Minuten gekocht wurden. Das überschüssige Dimethylsulfat wurde dann mit viel Wasser zerkocht und das jetzt beim Erkalten kristallinisch erstarrende Reaktionsprodukt noch zweimal mit Wasser ausgekocht. Man erhält so 8—9 g schon ziemlich reinen Rohester, was ja für die annähernde Einheitlichkeit des Ausgangssalzes spricht.

[1] L. c. S. 19; Ann. **321**: 274 (1902).

Teils bin ich von dem bis zu konstantem Schmelzpunkt umkristallisierten Sulfochlorid ausgegangen. Dieses lässt sich durch 3-wöchentliches Stehenlassen mit der 100-fachen Menge Methylalkohol in Methylester umwandeln. Die methylalkoholische Lösung wird dann in viel Wasser gegossen und das entstandene Kolloid durch Magnesiumsulfat koaguliert. Der rein weisse Niederschlag, der aus fast völlig reinem Ester besteht, wird dann gewaschen, getrocknet und aus Methylalkohol umkristallisiert.

Schmelzverhältnisse des Methylesters.

Die Substanz ist di- oder polymorph. Die stabilste Form ist in quadrat- oder rhombenähnlichen Tafeln kristallisiert, daneben sind auch lange, oft spiessförmige Blätter beobachtet worden, die man, wenn sie mit dem Lösungsmittel in Berührung sind, unter dem Mikroskope in jene Form übergehen sehen kann.

Auch aus Schmelzfluss können mindestens zwei Formen entstehen. Herrn Professor BENEDICKS bin ich für eine Untersuchung dieser Verhältnisse in seinem Heizmikroskope sehr zu Dank verpflichtet. Die Substanz ist stark doppelbrechend und wahrscheinlich asymmetrisch. Beim Erstarren des geschmolzenen Präparates bei niedriger Temperatur konnte eine strahlige Modifikation erhalten werden, die niedrigeren Schmelzpunkt und trotz niedrigerer Temperatur eine viel grössere Kristallisationsgeschwindigkeit besass, als die beim Erstarren bei höherer Temperatur erhaltene, in kleinen Kristallindividuen mit scharfer rhombischer Begrenzung sich ausscheidende Form. *Beide Formen können mit einander und mit untergekühlter Schmelze sehr lange koexistieren.* Das Präparat konnte sowohl ganz in »Strahlen» als auch ganz in »Rhomben» übergeführt werden.

Diese Beobachtungen werfen Licht auf die Schmelzerscheinungen dieser Substanz. Früher[1] ist bereits hervorgehoben worden, dass manche Phenanthrenderivate zwei Schmelzpunkte besitzen, was ja auch auf Dimorphie deutet. Phenanthren-2-sulfosäuremethylester, aus Methylalkohol oder Eisessig kristallisiert, schmilzt gewöhnlich bei etwa 101°,5; einmal ist aber auch bei aus Methylalkohol kristallisiertem

[1] Vergl. S. 9.

Materiale der Schmelzp. 92,°5—93° beobachtet worden. Bei nochmaliger Bestimmung des Schmelzpunktes eines im Kapillärröhrchen wieder erstarrten Präparates erhält man abwechselnd 101,5°, 98° oder auch etwa 85° (nicht so scharf). Oft schmilzt ein Teil der Schmelzpunktprobe bei einer dieser Temperaturen und der Rest bei einer anderen. Bisweilen erstarrt hierbei bei Erhöhung der Temperatur der schon geschmolzene Teil, ehe die ganze Probe noch einmal schmilzt.[1] Die beschriebenen kleinen »Rhomben» schwimmen oft in einer im übrigen geschmolzenen Probe umher und geben ihr ein trübes Aussehen bis sie bei 101°—102° momentan verschwinden.

Das Auftreten von Polymorphie bei organischen Körpern ist ja vielfach wahrgenommen worden; das am öftesten erwähnte Beispiel dürfte das in zwei Formen auftretende Benzophenon sein, die bei 48° und 26,5° schmelzen. Noch ein Beispiel mag erwähnt werden, das auf genau dieselbe Weise wie die meinigen gefunden worden ist, nämlich das von RINMAN[2] dargestellte Bis-1-phenyl-5-methyl-3-triazol. Auch bei Phenantrenderivaten sind ähnliche Verhältnisse wahrgenommen, so 3-Aminophenanthren und besonders 9-Aminophenanthren.[3] Eine grössere Anzahl »Substanzen mit mehreren festen Phasen» erwähnt übrigens VORLÄNDER[4] jedoch ohne Schmelzpunktangaben. Bei ihm findet man auch Literaturangaben über einige solche bereits vorher studierte Substanzen. Auch später sind über solche Körper Untersuchungen erschienen, die sich mit der umstrittenen Frage über die Grenze zwischen Polymorphie und Isomerie beschäftigen. Die ungemein grosse Trägheit, mit welcher die verschiedenen Formen der Phenanthrenderivate bisweilen ineinander übergehen, dürfte sie für solche Studien sehr geeignet machen.

Inwieweit alle die drei bis vier Schmelzpunkte des Methylesters, 101,5°, 98°, 92,5°—93,5°? und 85°, verschiedenen Formen des Esters entsprechen oder ob z. B. der niedrigste, der um ein paar Grad variiert, vielmehr ein Gemisch zweier Formen repräsentiert, kann nicht ohne weitere Untersuchun-

[1] Vergl. ein anderes Phenanthrenderivat, KEHRMANN Ann. **322:** 32 (1902).
[2] Ark. f. kemi etc. Bd. **1:** 241 (1904).
[3] Ber. **44:** 1491, 1498 (1911).
[4] Ber. **40:** 1415 (1907).

gen gesagt werden. Man kann ja auch denken, dass die Schmelzpunkterniedrigung durch die amorphe Form, untergekühlte Flüssigkeit, hervorgerufen wird. Erniedrigung des Schmelzpunktes der einen Form durch eine andere sollte ja eigentlich auf Isomerie deuten. Tatsächlich ist doch Gefrierpunktserniedrigung durch Anwesenheit anderer Formen desselben Körpers, ja sogar desselben Elements z. B. beim Schwefel[1] beobachtet worden.

Phenanthrenchinon-2-sulfosäuremethylester.

$$C_{14}H_7O_2 . SO_3CH_3.$$

2 g Phenanthren-2-sulfosäuremethylester wurden in 60 g Eisessig gelöst und 3 g trockene Chromsäure allmählich unter Sieden zugegeben, danach noch ein paar Minuten gekocht. Diese Verdünnung der Lösung und dieser Überschuss an Chromsäure sind für das Gelingen der Reaktion von Bedeutung. Nach dem Erkalten wurden 2—3 Volumen Wasser zugesetzt, wodurch ein tiefgelber, kristallinischer Niederschlag erzeugt wurde. Nach Abfiltrieren, Waschen, Trocknen und Umkristallisation aus Eisessig wurde der Chinonester als gelbe unregelmässige Blätter mit Schmelzp. 196°—197° gewonnen. Doch sind auch langgestreckte, schief geschnittene Blätter mit Schmelzp. 192°—192,5° wahrgenommen worden, die wohl ebenso rein sein dürften wie die vorige Form. Wahrscheinlich liegt auch hier Dimorphie vor.

0,2398 g gaben (nach DENNSTEDT) 0,5293 g CO_2, 0,0685 g H_2O und 0,1838 g $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{10}O_5S$	Gef.
C	59,6	60,2
H	3.3	3,2
S	10,6	10,5

Phenanthren-2-sulfosäureäthylester.

$$C_{14}H_9SO_3C_2H_5.$$

Durch 9- bis 10-wöchentliches Stehenlassen von 3 g Sulfochlorid mit 175 ccm Äthylalkohol erhielt ich analog dem Methylester 1,2 g weissen Rohester (Schmelzp. 86°), der nach Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 88,5° hatte. Etwas gelblichbraune, spitze Blätter.

[1] Z. f. physikal. Ch. **42**: 469 (1903).

0,2621 g gaben (nach DENNSTEDT) 0,6472 g CO_2, 0,1212 g H_2O und 0,2125 g $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_3S$	Gef.
C	67,1	67,3
H	4,9	5,2
S	11,2	11,1

2-Phenanthrol.

$C_{14}H_9OH$.

Diese Verbindung ist vorher von REKNER[1] und von PSCHORR[2] hergestellt worden, welche ihr den Schmelzp. 169° und 168° beilegen. Um die Verknüpfung der hier beschriebenen Sulfosäurederivate mit den von anderen Forschern als Phenanthren-2-Derivate vorher bezeichneten weiter zu sichern, habe ich das fraktionierte Ausgangskalisalz auch der Kalischmelze unterworfen.

25 g Kali und einige Tropfen Wasser wurden im Silbertiegel geschmolzen und 5 g feingeriebenes Kaliumsalz unter Rühren allmählich zugesetzt. Zum Schluss wurde die Masse ein paar Minuten gelinde gekocht. Die Umsetzung wurde, wie es sich später herausgestellt hat, nicht völlig beendet. Die Schmelze wurde dann in Wasser gelöst, wobei sich ein naphtalinartiger Geruch bemerkbar machte. Die Lösung wurde filtriert, wobei u. a. nicht umgesetztes Salz auf dem Filtrum zurückblieb, und mit Schwefelsäure angesäuert. Das Phenanthrol fiel als tonerdeartiger, weisser Niederschlag aus, der seiner gallertartigen Beschaffenheit wegen sehr schwer zu filtrieren und zu waschen war. Mehrere Male aus Alkohol und dann aus Benzol mit Ligroin auskristallisiert, hatte es den Schmelzp. 169° konstant, woraus ersichtlich, dass 2-Phenanthrol vorliegt. Langgestreckte, oft rechteckige Blätter.

Scheint auf Thionylchlorid zu reagieren. Durch Vermischen äquivalenter Mengen Phenanthrol und Pikrinsäure in warmen, konzentrierten Alkohollösungen wurde ein in roten Nadeln kristallisierendes *Pikrat* vom Schmelzp. 156° erhalten.

[1] L. c. S. 21; Ann. **321:** 305 (1902).
[2] Ber. **34:** 4005 (1901).

III. Phenanthren-10-sulfosäure.

Theoretischer Teil.

Die 10-Phenanthrensulfosäure hat die Sulfogruppe in der »Brücke» stehend, kann somit auch 9-Phenanthrensulfosäure benannt werden.

Da diese Säure bei Sulfonierung bei 100° entsteht, muss sie schon GRAEBE[1] gehabt haben. Welche die von ihm durch den Wassergehalt des Calcium- und Bleisalzes (4, bezw. $2H_2O$) charakterisierte Säure gewesen ist, kann jedoch, der ungenügenden Charakterisierung wegen (vergl. Seite 11), nicht gesagt werden. Gewöhnlich ist sie mit der 3-Säure identifiziert.

Auch bei den späteren Sulfonierungen des Phenanthrens bei nicht zu hoher Temperatur muss die 10-Säure zugegen gewesen sein; sie ist jedoch zuerst von JAPP[2] durch die zugehörige Carbonsäure charakterisiert und β-Sulfosäure benannt worden. Hier mag hervorgehoben werden, dass die von MORTON und GEYER[3] hergestellte »β-Säure» kaum mit JAPP's identisch sein kann, da jene durch Sulfonierung bei 170°—190° gewonnen ist. Der Wassergehalt des Barium- und Bleisalzes (je $3H_2O$) stimmt dagegen mit dem von mir bei der 3-Säure gefundenen überein.

Endlich ist diese Säure neben den anderen bekannten Monosulfosäuren des Phenanthrens von WERNER[4] und seinen Schülern, besonders FREY,[5] studiert worden.

Der Konstitutionsbeweis für diese Säure ist im Gegensatz zu denen der 3- und 2-Säuren ein direkter und sicherer. Die in 10- (oder 9-)Stellung substituierten Phenanthrenmonoderivate geben bei Oxydation mit Chromsäure unter Abspaltung des Substituentes Phenanthrenchinon, oder, vielleicht richtiger gesagt: wenn ein Phenanthrenmonosubstitutionsderivat bei Oxydation Phenanthrenchinon gibt, hat der Substituent in der »Brücke» gestanden. Schon JAPP erbrachte den Beweis für seine β-Sulfosäure, indem er die

[1] Ann. **167**: 152 (1873).
[2] Ber. **13**: 573 (1880).
[3] Ber. **13**: 1870 (1880).
[4] Ann. **321**: 270 (1901).
[5] Inaugural-Dissertation; Zürich 1900.

daraus gewonnene Carbonsäure zu Phenanthrenchinon oxydierte. FREY hat später sowohl das Kaliumsalz wie auch das Sulfochlorid oxydiert und die Bildung von Phenanthrenchinon festgestellt. Ob diese Reaktion quantitativ verläuft, darüber findet man keine Angabe. Wie unten, im experimentellen Teile, weiter dargetan wird, gibt die Oxydation des Kalisalzes keine quantitative Ausbeute an Phenanthrenchinon, und ist die Bildung anderer Produkte, wahrscheinlich aus zwei Phenanthrenkernen zusammengesetzt, nicht ausgeschlossen. Da eine konstitutionsbestimmende Reaktion natürlich am liebsten quantitativ verlaufen mag, und diese es nicht tut, kann es angemessen sein auch andere Konstitutionsbeweise anzuführen. So hat PSCHORR[1] aus α-Phenyl-*o*-aminozimtsäure die Phenanthren-10-carbonsäure dargestellt. Diese Säure ist mit der aus »10-Sulfosäure» dargestellten identisch. Ausserdem entsteht dasselbe Phenanthrol beim Verschmelzen von »10-Kalisulfonat» mit Kali (FREY), das auch LACHOWICZ[2] erhielt, wenn er Dichlorphenanthron aus Phenanthrenchinon und Phosphorpentachlorid mit Essigsäure und Eisenpulver reduzierte.

Die Phenanthren-10-sulfosäure entsteht durch Sulfonieren des Phenanthrens bei nicht zu hohen Temperaturen. FREY hat ihr Vorkommen bei Sulfonierungen bei 70°—80° und bei 100° konstatiert, konnte sie aber in einem bei 120°—130° erhaltenen Sulfonierungsgemisch nicht finden. REKNER[3] gibt an, dass man beim Arbeiten unter 120° kleine Mengen 10-Säure erhält. Ähnliche Resultate haben auch andere Schüler WERNER's gefunden. Das Schwinden der 10-Sulfosäure bei höherer Temperatur ist wohl, wie ich an anderer Stelle (Seite 97) dargelegt habe, nicht so ohne weiteres, wie das z. B. J. KUNZ[4] tut, auf eine Wanderung der Sulfogruppe zu beziehen. Eine gewisse Stütze bekommt jedoch diese Auffassung durch die von mir gemachte, im experimentellen Teile näher beschriebene Beobachtung, dass 10-sulfosaurer Ammoniak beim Schmelzen teilweise in 2-sulfosaures Salz übergeht. Die Verhältnisse im Schwefelsäuregemisch brauchen jedoch nicht dieselben zu sein.

Ausser durch Sulfonierung bei sehr niedriger Tempera-

[1] Ber. **29**: 499 (1896).
[2] Journ. f. pr. Ch. [2] **28**: 172 (1883).
[3] L. c., S. 11.
[4] L. c., S. 24.

tur habe ich auch die 10-Säure in Form von Natriumsalz durch Behandeln von 10-Bromphenanthren mit Natriumsulfit dargestellt. Das Gelingen dieser Reaktion, die zwar gegen Halogen- und Nitrogruppen in mehrfach substituierten, aromatischen Verbindungen oft verwendbar ist, bei dem nur ein Halogenatom enthaltenden 10-Bromphenanthren, scheint mir eben für den behaupteten, gewissermassen aliphatischen Charakter der »Brücke» zu sprechen. (Vergl. J. KUNZ s. 17.)

Der Beweis, dass die von mir im experimentellen Teile beschriebenen Derivate auch der 10-Reihe angehören, ist, ausser durch die Herstellungsweise des Ausgangsmaterials und die Identität des Sulfochlorides mit dem von WERNER und FREY[1] beschriebenen Phenanthren-10-sulfochlorid, durch Oxydation von verschiedenen Salzen zu Phenanthrenchinon (vergl. Seite 91) geführt worden.

Experimenteller Teil.

Überführung des 10-Bromphenanthrens in 10-Sulfosäure vermittels Na_2SO_3.

Zuerst wurde versucht, durch Kochen unter Rückfluss einer Lösung von der berechneten Menge Sulfit mit Bromphenanthren, das Bromatom durch die Sulfogruppe zu ersetzen. Dies gelang jedoch nicht. Auch nach Vermehren des Sulfits und Zusatz von Alkohol konnten, trotz mehrstündigen Kochens, kaum Spuren von Brom in der Flüssigkeit nachgewiesen werden.

Es wurde dann zum Arbeiten im Einschmelzrohre übergegangen. Dabei wurde festgestellt, dass erst beim Erhitzen gegen 250° die Reaktion einigermassen schnell verläuft. Gleiche Teile Bromphenanthren und kristallisiertes Natriumsulfit, in 5 Teilen Wasser gelöst, wurden auf immer höhere Temperaturen — während zusammen 16 Stunden, Anheizungen ungerechnet, — erhitzt, am Ende 3 Stunden auf 235° und 2 Stunden auf 248°. Das Gewicht des wiedergewonnenen Bromphenanthrens, das durch den Schmelzpunkt identifiziert wurde, zeigte, dass etwa 20% in Sulfosäure übergegan-

[1] Ann. **321**: 271 (1902).

gen war. In der wässrigen Lösung konnte reichlich Brom nachgewiesen werden.

Bei höherer Temperatur gelingt die Reaktion besser. Ein Teil Bromphenanthren mit 1,1 Teil Sulfit und 5 Teilen Wasser 14 Stunden über 250°, am Ende 6 Stunden auf 285° —295° erhitzt, hatte sich zu 37% in der Reaktion beteiligt. Das Natrium-10-phenanthrensulfonat hatte kristallisiert. Das zurückgebliebene Bromphenanthren wurde mit verdünnter Natronlauge ausgekocht. Beim Ansäuren erschien ein ganz geringer Niederschlag, der sich beim Alkalischmachen wieder auflöste. Somit ist möglich, dass sehr wenig von dem Bromphenanthren das Brom gegen Hydroxyl unter Bildung von 10-Oxyphenanthren während des starken Erhitzens ausgetauscht hat.

Dann wurden einige Versuche bei noch höherer Temperatur gemacht. Ein Teil Bromphenanthren wurde mit 1,2 bis 1,25 Teilen Sulfit und 3 bis 6,4 Teilen Wasser auf 310° —340° tagelang erhitzt. Die Resultate waren ziemlich wechselnd. Doch scheint es, dass bei geringerer Wassermenge die Reaktion stark herabgesetzt wird. Bei 6,4 Teilen Wasser und 9 Stunden auf 330°—340° waren 60% des Bromphenanthrens verschwunden, was das beste Resultat darstellt.

Zuletzt wurde auch ein Versuch gemacht ein Lösungsmittel zu verwenden, das ein wenig mehr als Wasser geeignet sein dürfte, das Bromphenanthren zu lösen, ohne das Sulfit völlig ungelöst zu lassen. Zu diesem Zwecke wurden 5 g Bromphenanthren und 5 g Sulfit mit 23 ccm Aceton und 15—20 ccm Wasser nach langem Anheizen 7 Stunden auf 270° erhitzt. Nach dem Wegkochen des Acetons machte sich ein gleichzeitig pinakolin- und kampferartiger Geruch bemerkbar. Es hatte sich indessen nur etwa 16% des Bromphenanthrens in der Reaktion beteiligt.

Um das Natriumphenanthren-10-sulfonat zu isolieren, wurden die von Bromphenanthren und Glaspulver[1] abfiltrierten wässrigen Lösungen mit Schwefelsäure versetzt, damit das überschüssige Sulfit in leichter lösliches Sulfat übergehe. Nach starkem Einengen kristallisiert dann das Natriumsulfonat als eine braungelbe oder rotbraune Masse von

[1] Das Glas wurde bei den hohen Temperaturen stark angegriffen und in dem »Glaspulver» konnte Kieselsäure, Aluminium und Natrium nachgewiesen werden.

äusserst kleinen, beinahe rechteckigen Blättern oder Nadeln, in Büscheln vereinigt.

Dieses Salz gibt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid ein bei 125°—126° schmelzendes Sulfochlorid und durch Oxydation mit Chromsäure Phenanthrenchinon (vergl. Oxydationsversuche, Seite 92). Bei der Löslichkeitsbestimmung wurde ein Wert erhalten, der mit dem Werte des aus Säure und Natronlauge hergestellten Salzes ziemlich gut übereinstimmt. Die geringe Differenz, 1,75 gegen 1,63, erklärt sich möglicherweise aus einer durch Umkristallisieren nicht zu entfernenden, rötlichen Verunreinigung. Die Lösung war auch etwas rotbraun. — Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die behauptete Verbindung hier vorliegt.

Darstellung der Phenanthren-10-sulfosäure durch Sulfonierung bei gewöhnlicher Temperatur.

Der Beobachtung folgend, dass die 10-Säure vorwiegend bei niederer Temperatur entsteht, habe ich die Versuche viel weiter, als es früher geschehen ist, in dieser Richtung getrieben und bei Zimmertemperatur (c:a 20°) sulfoniert. Daneben habe ich die in der Untersuchung über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenanthren bei gewöhnlicher Temperatur gemachte Beobachtung verwertet, dass das Feinverteilen des Phenanthrens und das Vorhandensein von nur geringen Mengen von Schwefelsäure die Bildung von Monosulfosäuren anstatt Disulfosäuren begünstigt. Das Innehalten dieser Gesichtpunkte hat sich auch als nützlich erwiesen, indem die Ausbeute an Kaliumphenanthren-10-sulfonat statt von höchstens 10—12 g pr. 100 g Phenanthren (Frey) auf 12—24 g erhöht werden kann. Noch bessere Ausbeute würde man bekommen, wenn die 10-Säure vollständiger von der beigemischten 3-Säure getrennt werden könnte. Von den Salzen der 10-Säure sind nur die Eisen- und Zinksalze schwerer löslich als die entsprechenden Salze der 3-Säure. Eben die Eisensalze sind von Frey und Anderen und von mir verwendet worden, vielleicht würde man mit den Zinksalzen besser auskommen.

Mithin wurde das fein geriebene Phenanthren in einem weithalsigen Glastopf mit eingeschliffenem Stöpsel mit $^2/_3$ seines Gewichtes konzentrierter Schwefelsäure vermischt.

Dieses Vermischen kann anfangs nicht gut bewerkstelligt werden. Die Masse erwärmt sich indessen ein wenig, und nach einer halben Stunde ist es möglich, eine homogene Paste zu erzielen. Nach zwei Tagen wurde noch halb so viel Schwefelsäure eingerührt, was nach weiteren 5—16 Tagen wiederholt wurde. Etwa eine Woche später wurde ein letzter Zusatz von $^1/_4$ der ursprünglichen Säuremenge zugegeben. Man hat somit anderhalbmal soviel Schwefelsäure wie Phenanthren verwendet. Nach dem letzten Zusatze lässt man die Mischung noch einige Tage stehen. Ein Ausziehen der ganzen Sulfonierungszeit über 15—20 Tagen hinaus scheint keinen besonderen Nutzen zu bringen.

Wird jetzt die Paste in Wasser gelöst, so kann unsulfoniertes Phenanthren, das teilweise in den Säuren gelöst gewesen war, abfiltriert werden. Die Menge ist nur 5—8% der ursprünglichen.

Um die Schwefelsäure, die 2-Sulfosäure und einen Teil der 3-Säure wegzuschaffen wurde nun anfangs wie beim Herstellen der 3-Säure (vergl. Seite 18) gearbeitet. Eine grössere Menge Bariumcarbonat war hier vonnöten, auch ein wenig mehr Schwefelsäure für die Fällung des Bariums aus den Bariumsalzen.[1]

Es kann indessen ein grosser Teil der Schwefelsäure auf einfacherer Weise weggeschafft werden. Ein Sulfonierungsgemisch von 300 g Phenanthren wurde mit 250 g Wasser ausgerührt. Dann trat eine Entmischung ein. Die obere, sehr dunkle Schicht enthält die Sulfosäuren, die untere, farblose und etwas trübe, Schwefelsäure. Die Schichten wurden im Scheidetrichter getrennt. Die untere Schicht wog 161 g und bestand zu 52,0 % aus Schwefelsäure und nur höchstens zu etwa 1,4 % aus Sulfosäuren. (Diese Bestimmung wurde nach der im letzten Kapitel beschriebenen Methode ausgeführt.) Nimmt man an (vergl. Seite 117), dass 80% des Phenanthrens zu Monosulfosäuren, 20% zu Disulfosäuren werden, so werden 198 g Schwefelsäure verbraucht (völlige Sulfonierung und 100%-ige Säure vorausgesetzt). Von den restierenden 252 g werden somit 84 g oder ein Drittel auf diese Weise beseitigt. Sehr wahrscheinlich ist, dass auch mehr Schwefelsäure ausgeschieden werden kann durch einen anderen (kleineren?), durch Versuche auszuprobierenden, Was-

[1] Das Bariumsulfat scheint fast nur 2-Bariumsulfonat zu enthalten.

serzusatz. Wiederholtes Beigeben von 50 und noch 100 g Wasser zur oberen Schicht brachte keine neue Separation hervor. Diese Schicht wurde dann in viel Wasser gelöst und wie gewöhnlich kochend mit Bariumcarbonat versetzt.

Die durch verdünnte Schwefelsäure aus den Bariumsalzen in Freiheit gesetzten Sulfosäuren — vorwiegend 10- und 3-Säuren, da die 2-Säure fast vollständig mit dem Bariumsulfat geht — wurden dann als Ferrosalze, nach FREY, getrennt. Zu diesem Zwecke wurde die sehr verdünnte Lösung mit 10—15 g Eisenpulver (auf 100 g Phenanthren) gekocht. Beim Erkalten schied sich ein nadeliges Ferrosalz aus, das abfiltriert wurde. Dies wurde noch zwei- bis dreimal wiederholt; es erwies sich aber, dass nur die erste und in niedrigerem Grade die zweite Ausscheidung für die Darstellung der 10-Säure geeignet war. Diese wurden einer kurzen fraktionierten Kristallisation aus schwefelsäurehaltigem Wasser (J. KUNZ)[1] unterworfen. Durch Umsetzung mit Kalilauge konnte dann ein ziemlich reines Kalisalz in einer Menge von 12 bis 24 g erhalten werden — Ein Versuch direkt Kalisalze darzustellen und diese aus Wasser oder 50 %-igem Weingeist, in welchem sie bedeutend leichter löslich sind, zu fraktionieren, gelang gar nicht.

Phenanthren-10-sulfosäure.

$$C_{14}H_9SO_3H + 2\,H_2O.$$

Die Hauptmenge der zu dieser Untersuchung benutzten Säure ist durch Zersetzung des Sulfochlorides mit Wasser dargestellt. Dabei war es nötig, das fein gepulverte Sulfochlorid mit der 3,3—3,8-fachen Menge Wasser während etwa drei Stunden auf 130—140° zu erhitzen. Wie aus dem folgenden hervorgeht, erleidet hierbei ein kleiner Teil der Säure Zersetzung in Phenanthren und Schwefelsäure. Ein Teil des Phenanthrens war nämlich in fester Form ausgeschieden und konnte durch seinen Schmelzpunkt identifiziert werden. Ein anderer Teil ist in der Säurelösung gelöst und erscheint beim Verdünnen und merkwürdigerweise auch beim Erwärmen als eine Trübung. Durch Ausschütteln mit Äther kann das gelöste Phenanthren beseitigt und dann isoliert und identifiziert werden. Dieses Ausschütteln

[1] L. c., Seite 36.

nimmt auch die Fluoreszenz und einen Teil der Braunfärbung der Säurelösung weg. Der Chlorwasserstoff wurde durch Stehenlassen der trockenen Säure über starker Natronlauge im Vakuumexsikkator völlig entfernt. Die so gereinigte Säure, deren Lösung ziemlich gelbbraun war und eine Spur Schwefelsäure enthielt, wurde zur Salzbereitung verwendet. Die Säure für die Analysen und die Leitfähigkeitsbestimmung wurde mehrmals mit besonders gereinigtem Äther ausgeschüttelt und dann aus Benzol umkristallisiert.

Ferner ist die Phenanthren-10-sulfosäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine kochende Lösung des Bleisalzes dargestellt. Das Bleisulfid fällt hierbei als flimmernde Kriställchen aus.

Diese Säure kristallisiert in kleinen, spitzen Blättern und Nadeln; sie hat einen scharf sauren und adstringierenden Geschmack. Die aus Benzol umkristallisierte Säure war rein weiss, sehr leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in Benzol. Sie kristallisiert aus Benzol oder Wasser mit zwei Molekülen Kristallwasser, die über Schwefelsäure fortgehen, jedoch mit sehr verschiedener Geschwindigkeit. Aus den unten analysierten Proben, I und II, war die Hälfte des Wassergehaltes in 14 Tagen entwichen, um die andere Hälfte wegzuschaffen, mussten die Proben noch 3 Monate über Schwefelsäure aufbewahrt werden. Beim Stehenlassen an der Luft geht die wasserfreie Säure rasch in die Säure mit zwei Wasser über. Der Schmelzpunkt dieser letzteren liegt bei 134°. Ungefähr bei dieser Temperatur geht auch Wasser stürmisch fort. Es ist etwas schwierig, den Schmelzpunkt der wasserfreien Form zu bestimmen, da die Säure schnell Wasser aus der Luft aufnimmt. Werden die Proben jedoch rasch aus den Wägegläschen genommen und die Röhrchen gleich zugeschmolzen, bekommt man Werte, die nahe an 174° liegen. Über diesen Punkt erhitzt wird die Säure dunkel, aber noch klar, und erstarrt nicht wieder.

0,3411 g Säure, die über Schwefelsäure nicht mehr in Gewicht abnahmen, verbrauchten 13,50 ccm 0,09754-n Lauge.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_3H$	Gef.
H_2O	0,0	0,3

I. 0,3905 g luftgetrocknete Säure verloren über Schwefelsäure 0,0493 g Wasser. II. 0,3430 g luftgetrocknete Säure verloren 0,0433 g Wasser.

III. 0,2971 g über Schwefelsäure getrocknet, nahmen an der Luft um 0,0406 g zu. IV. 0,5044 g aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur kristallisierte, luftgetrocknete Säure verbrauchten 17,52 ccm 0,09754-n Lauge.

	Ber. für	Gef.			
	$C_{14}H_9SO_3H + 2H_2O$	I	II	III	IV
H_2O	12,3	12,6	12,6	12,0	12,5

Es ist indessen möglich, dass die 10-Sulfosäure in noch einer Form auftreten kann. Beim Verdunsten wässriger Lösungen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur bekommt man bisweilen eine Säure, die etwas unscharf um etwa 100° herum schmilzt und drei Wasser zu enthalten scheint. Etwa denselben Schmelzpunkt zeigt auch die im Kapillärröhrchen wieder erstarrte Schmelze der Säure mit zwei Wasser und Schmelzpunkt 134°.

Bestimmung des elektrischen Leitvermögens der Säure.

Betreffs der Einzelheiten der Bestimmung und der Bezeichnungen mag auf die entsprechende Rubrik bei der 3-Sulfosäure hingewiesen werden.

Das *Material* für die Bestimmung war die aus Benzol umkristallisierte Säure, die sich in Wasser mit schwach gelber Farbe auflöste. Das *Wasser* hatte ein Leitvermögen von $2{,}0—2{,}2.10^{-6}$, für welches keine Korrektion angebracht worden ist (OSTWALD-LUTHER).[1] Es wurden zwei Messungsreihen, beide bei 18,°00, gemacht.

Die *erste Reihe* wurde folgendermassen ausgeführt. Aus einer (kalibrierten) Bürette wurden immer grössere Mengen einer Säurelösung zu 50,00 ccm in einem grossen Reagenzrohre befindlichem Leitfähigkeitswasser gesetzt und jedesmal die Messung mit einem Tauchgefäss von der Widerstandskapazität 0,2099 ausgeführt.

Die *zweite Reihe* wurde in einem ARRHENIUS'schen Gefäss, dessen Widerstandskapazität vor wie nach den Messungen 0,2861 betrug, ausgeführt und die Verdünnungen in bekannter Weise mit zwei Pipetten auf etwa 15 ccm, deren gegenseitiges Verhältnis genau festgestellt war, ausgeführt.

Die *Widerstandskapazität* ist mit gesättigter Gipslösung festgestellt, der Gehalt der *Standardlösungen* durch mehr-

[1] Physico-chemische Messungen. Dritte Auflage. Leipzig 1910. S. 490.

maliges Titrieren mit etwa $\frac{n}{10}$ Lauge und Phenolphtalein. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengeführt:

Tabelle IX.

über die Leitfähigkeit der Phenanthren-10-sulfosäure bei 18,°00.

Erste Messungsreihe			*Zweite Messungsreihe*		
Widerstandskapazität 0,2099			Widerstandskapazität 0,2861		
Normalität der Standardlösung 0,9342/32			Normalität der Standardlösung 1,007/32		
v	w	Λ	Λ	w	v
34,25	22,65	319,5 [1]	319,9	28,42	31,78
63,69	41,19	324,7	325,4	55,90	63,54
79,26	51,04	325,9	—	—	—
127,8	81,47	329,2	329,8	110,1	126,9
255,4	161,4	332,0	332,3	218,5	253,7
511,5	320,8	334,7	334,0	434,4	506,6
1019	640,0	334,7	333,2	868	1010

Wie aus dieser Tabelle und Tabelle IV ersichtlich, hat diese Säure bei kleineren Verdünnungen ein etwas grösseres Leitvermögen als die 3-Sulfosäure. Bei grösseren Verdünnungen nähern sich die Leitvermögen der beiden Säuren einander, wie man nach OSTWALD's Regel (vergl. Seite 25) zu erwarten hat, da ja die Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung dieselben sein sollen. Übrigens zeigten sich auch hier Anzeichen derselben Verminderung der Leitfähigkeit bei hohen Verdünnungen, die bei der 2-Sulfosäure bemerkt wurde (vergl. Seite 55), und die ein Feststellen der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung unmöglich macht.

Einige Salze der Phenanthren-10-sulfosäure.

Die Salze, die alle aus Säure von Sulfochlorid hergestellt sind, kristallisieren aus heissen Lösungen viel schöner als die meisten Salze der anderen Säuren. Sie sind auch fast alle viel löslicher als diese. Für die Löslichkeitsbestimmung sind sie folgendermassen vorbereitet. Anfangs standen sie ein

[1] Diese Messung ist in der Standardlösung gemacht.

oder zwei Tage mit ihren Mutterlaugen, daraufhin wurden sie abgesaugt, was sich leicht bewerkstelligen liess. Sie wurden dann mit wenig Wasser vermischt und noch einige Tage stehen gelassen. Nochmals abgesaugt, wurden sie mit 30—50 g Wasser in die Schüttelflaschen gebracht. Diese wurden in einem Luftbade geschüttelt, deren Temperatur durch einen Toluolregulator auf 20,°0 gehalten wurde. Die Schwankungen waren meistens nur ± 0,°2 und verliefen ganz regelmässig mit einer Periode von ½ Stunde. Nach 10—20 Tagen wurde der Gehalt der Lösungen in derselben Weise wie bei den 2-Salzen bestimmt. Der Bodenkörper, der somit sehr lange mit Wasser gewöhnlicher Temperatur in Berührung gewesen, wurde abgesaugt und für die Analyse verwendet.

Für die 10-Salze charakteristisch ist ihr Verhalten beim Erhitzen auf einem Platinspaten. Die 2- und 3-Salze verkohlen unter pharaoschlangenartigem Aufschwellen, die meisten 10-Salze dagegen verbrennen nach grösserem oder geringerem Schmelzen und ohne beträchtlicheres Aufschwellen der Kohle. Das Kalium-, Ammonium- und Silbersalz schmilzt sogar ohne Verkohlung unter Abstossen von etwas weissem Rauch (Phenanthren). Siehe Seite 88.

Kaliumphenanthren-10-sulfonat.

$$C_{14}H_9SO_3K + H_2O.$$

WERNER und FREY[1] beschreiben dieses Salz als glänzende Nadeln, oder, aus alkalischem Wasser, langgestreckte, sechsseitige Blättchen, ohne Kristallwasser.

Aus Säure und Kalilauge. Unregelmässige Blätter, etwas gelbbraun. Nach dem Schütteln äusserst kleine, scharfeckige Blätter mit einem Molekül Kristallwasser, das nicht über Schwefelsäure, wohl aber bei 109° fortgeht.

0,4364 g über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 109° (170°) 0,0251 g Wasser.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_3K + H_2O$	Gef.
H_2O	5,7	5,8

0,4113 g bei 170° getrocknet gaben 0,1200 g K_2SO_4.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_3K$	Gef.
K	13,2	13,1

[1] Ann. **321**: 270 (1902); L. c., S. 47.

Die Löslichkeitsbestimmung gelang nicht gut, indem die Lösung sehr trübe durch das Filtrum ging. Die erhaltenen Werte, 0,84 und 0,92 g Salz in 100 g Wasser bei 20°, sind somit beide zu hoch. Bei 100° lösen 100 g Wasser 18,4; 18,6; im Durchschnitt 18,5 gr Salz.

Verträgt Erhitzen auf 305° gut, schmilzt aber bei höherer Temperatur.

Ammoniumphenanthren-10-sulfonat.

$$C_{14}H_9SO_3NH_4 + 1\,{}^1/_2\,H_2O.$$

Aus Säure und Ammoniak; Nadeln; sehr schwach gelbbraun. Nach dem Schütteln Nadeln und rechteckige, der Länge nach gestreifte Blätter. Es enthält $1\,{}^1/_2$ Moleküle Kristallwasser, die schon über Schwefelsäure rasch fortgehen.

I. 0,4122 g an der Luft getrocknetes Salz verloren über Schwefelsäure 0,0359 g Wasser.

II. 0,2783 g verloren 0,0239 g.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_3NH_4 + 1\,{}^1/_2\,H_2O$	Gef. I	Gef. II
H_2O	8,9	8,7	8,6

0,2534 g über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,2130 g $(H_4N)_2PtCl_6$.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_3NH_4$	Gef.
H_4N	6,6	6,8

100 g Wasser lösen bei 20° 4,41 g Salz. Über das Verhalten beim Erhitzen, siehe Seite 88.

Natriumphenanthren-10-sulfonat.

$$C_{14}H_9SO_3Na + 2\,H_2O.$$

Aus Säure und Natronlauge; Blätter von unregelmässiger Form, den Stückchen einer zerschmetterten Glasscheibe ähnelnd. Nach dem Schütteln äusserst kleine Blättchen derselben Form, die zwei Moleküle Wasser enthalten. Dieses Wasser geht über Schwefelsäure fort, aber sehr träge.

0,5030 g an der Luft getrocknet verloren über Schwefelsäure 0,0571 g Wasser.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_3Na + 2H_2O$	Gef.
H_2O	11,4	11,4

0,4459 g über Schwefelsäure und bei 200° getrocknet gaben 0,1117 g Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_3Na$	Gef.
Na	8,2	8,1

100 g Wasser lösen bei 20° 1,63 gr Salz. — 1 g Salz braucht zur Lösung 37 ccm kochenden Eisessig, es ist in diesem bedeutend schwerlöslicher als das Kaliumsalz.

Calciumphenanthren-10-sulfonat.

$(C_{14}H_9SO_3)_2Ca + 2\,H_2O$.

Aus Säure und Calciumhydrat; sehr grosse breite Blätter. Fast weiss. Nach dem Schütteln scharfeckige, unregelmässige Blättchen mit, wie es scheint, zwei Molekule Wasser, welche leicht über Schwefelsäure fortgehen. Beim Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade treten lange, seidenglänzende Nadeln auf.

0,3790 g an der Luft getrocknet verloren über Schwefelsäure 0,0212 g Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Ca + 2H_2O$	Gef.
H_2O	6,1	5,6

0,3578 g über Schwefelsäure (und bei 167°) getrocknet gaben 0,0900 g $CaSO_4$.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Ca$	Gef.
Ca	7,2	7,4

100 g Wasser lösen bei 20° 0,30 g Salz.

Bariumphenanthren-10-sulfonat.

$(C_{14}H_9SO_3)_2Ba + 3\,H_2O$.

WERNER und FREY[1] beschreiben dieses Salz als kleine, weisse Nadeln mit $2\frac{1}{2}$ Moleküle Kristallwasser. Aus Säure und Bariumhydrat; unregelmässige, auch sechsseitige, langgestreckte Blätter. Fast weiss. Nach dem Schütteln äusserst kleine, scharfeckige Blättchen. Nicht völlig frei von Bariumsulfat. Enthält drei Moleküle Kristallwasser, die nicht über Schwefelsäure, wohl aber bei 108° fortgehen.

0,4001 g über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 108° (172°) 0,0291 g Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba + 3H_2O$	Gef.
H_2O	7,7	7,3

[1] Ann. **321**: 270 (1902); L. c., Seite 48.

0,3710 g bei 172° getrocknet gaben 0,1357 g $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba$	Gef.
Ba	21,1	21,5

100 g Wasser lösen bei 20° 0,13 g Salz.

Magnesiumphenanthren-10-sulfonat.

$(C_{14}H_9SO_3)_2Mg + 5\,H_2O$.

Aus Säure und Magnesiumoxyd. Vor wie nach dem Schütteln kleine unregelmässige Blätter. Schwach gelbbraun. Enthält fünf Moleküle Wasser, die nicht über Schwefelsäure, wohl aber bei 107° zum grössten Teile fortgehen. Das letzte Wasser geht erst bei viel höherer Temperatur.

0,5051 g über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 220° 0,0738 g Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Mg + 5H_2O$	Gef.
H_2O	14,3	14,6

0,4313 g bei 220° getrocknet gaben 0,0930 g $MgSO_4$.

	Ber. für. $(C_{14}H_9SO_3)_2Mg$	Gef.
Mg	4,5	4,4

100 g Wasser lösen bei 20° 0,22 g Salz.

Zinkphenanthren-10-sulfonat.

$(C_{14}H_9SO_3)_2Zn + 6\,H_2O$.

Aus Säure und Zinkoxyd; zwei bis drei mm lange Nadeln. Fast weiss. Nach dem Schütteln langgestreckte, rechteckige Blätter und Tafeln mit 6 Moleküle Kristallwasser, die nicht über Schwefelsäure fortgehen. Bei 109° gehen vier Moleküle fort, die übrigen erst bei höherer Temperatur.

0,4293 g über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 109° 0,0451 und bei 224° noch 0,0224 g Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Zn + 6H_2O$	Gef.
$4H_2O$	10,5	10,5
$2H_2O$	5,2	5,2
$6H_2O$	15,7	15,7

0,3618 g bei 224° getrocknet gaben 0,0518 g ZnO.[1]

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Zn$	Gef.
Zn	11,3	11,5

100 g Wasser lösen bei 20° 0,15 g Salz.

[1] Dieses Oxyd enthielt noch ein wenig Schwefel, der nicht weggeglüht werden konnte.

Ferrophenanthren-10-sulfonat.

$$(C_{14}H_9SO_3)_2Fe + 6\,H_2O.$$

Aus Säure und »Ferrum metallicum pulv.» Nadeln. Fast weiss. Nach dem Schütteln langgestreckte, rechteckige Blätter oder Scheiben, die 6 Moleküle Wasser enthalten. Von diesen gehen 3 träge über Schwefelsäure weg. Erhitzen auf 110° bewirkt dann nur eine geringe Abnahme an Gewicht, die übrigen 3 brauchen eine viel höhere Temperatur, um ausgetrieben zu werden. Indessen erleidet das Salz gegen 200° geringe Zersetzung, weshalb die Temperatur nicht hoch genug gesteigert werden kann, um alles Wasser zu vertreiben.

0,4162 g luftgetrocknet verloren über Schwefelsäure 0,0342 g und bei 214° noch 0,0300 g.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Fe + 6H_2O$	Gef.
$3H_2O$	8,0	8,2
$3H_2O$	8,0	7,2
$6H_2O$	16,0	15,4

0,3520 g bei 214° getrocknet gaben 0,0490 g Fe_2O_3.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Fe$	Gef.
Fe	9,8	9,7

100 g Wasser lösen bei 20° 0,16 g Salz.

Bleiphenanthren-10-sulfonat.

$$(C_{14}H_9SO_3)_2Pb + 4\,H_2O.$$

Aus Säure und Bleicarbonat; grosse Nadeln. Sehr schwach gelbbraun. Nach dem Schütteln rechteckige, oft nadelförmige Blätter, die 4 Moleküle Kristallwasser enthalten, von denen 3 ziemlich leicht über Schwefelsäure fortgehen, das übrige kaum bei 107°, wohl aber bei 167°.

0,4702 g luftgetrocknet verloren über Schwefelsäure 0,0323 g und bei 167° noch 0,0109 g Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb + 4H_2O$	Gef.
$3H_2O$	6,8	6,9
$1H_2O$	2,3	2,3
$4H_2O$	9,1	9,2

0,4245 g bei 167° getrocknet gaben 0,1797 g $PbSO_4$.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)Pb$	Gef.
Pb	28,7	28,9

100 g Wasser lösen bei 20° 0,14 g Salz, auch in kochendem Wasser sehr schwerlöslich.

Kupferphenanthren-10-sulfonat.

$(C_{14}H_9SO_3)_2Cu + 4\,H_2O$.

Aus Säure und Kupfercarbonat bis ein cm lange, etwas verzweigte Nadeln. Schwach grün. Nach dem Schütteln langgestreckte, ziemlich rechteckige Tafeln, die 4 Moleküle Wasser enthalten. Von diesen gehen zwei über Schwefelsäure ziemlich leicht fort, indem die Farbe des Salzes von schwach grün in stark grünlich gelb übergeht. Bei 111° gehen die anderen zwei Moleküle fort und die Farbe wird gelb. Bei noch höherer Temperatur scheint Zersetzung unter Braunfärbung einzutreten.

0,4564 g an der Luft getrocknet verloren über Schwefelsäure 0,0268 g und bei 111° noch 0,0235 g Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Cu + 4H_2O$	Gef.
$2H_2O$	5,55	5,9
$2H_2O$	5,55	5,2
$4H_2O$	11,1	11,1

0,4946 g bei 111° getrocknet gaben 0,0557 g CuO.

	Ber. für $(C_{14}H_9SO_3)_2Cu$	Gef.
Cu	11,0	11,0

100 g Wasser lösen bei 20° 0,26 g Salz.

Silberphenanthren-10-sulfonat.

$C_{14}H_9SO_3Ag$.

Aus Säure und Silbercarbonat. Etwas gelbbraun. Nach dem Schütteln Blätter mit etwas abgerundeten Formen. Wasserfrei.

0,4899 g bei 169° getrocknet gaben 0,1913 g AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_3Ag$	Gef.
Ag	29,6	29,4

100 g Wasser lösen bei 20° 0,52 g Salz. Das Salz erträgt Erhitzung auf 300°, schmilzt aber bei höherer Temperatur.

In folgender Tabelle sind die Löslichkeiten (L, g wasserfreies Salz auf 100 g Wasser) bei 20°,0, und Wassergehalt, H_2O, der Phenanthren-10-sulfonate zusammengestellt.

Tabelle X.

Salz von	L	H_2O
H_4N	4,41	1 1/2
Na	1,63	2
K	0,84	1
Ag	0,52	0
Mg	0,22	5
Ca	0,30	2
Fe	0,16	6
Cu	0,26	4
Zn	0,15	6
Ba	0,13	3
Pb .	0,14	4

Phenanthren-10-sulfochlorid.

$C_{14}H_9SO_2Cl$.

Diese Verbindung ist zuvor von WERNER und FREY[1] dargestellt. Sie beschreiben es als bis 1 cm lange, gelbliche, sternförmig angeordnete Nadeln (aus Eisessig) vom Schmelzpunkt 125,°5.

Ich habe es in ziemlich beträchtlichen Quantitäten aus Kaliumsalz (aus Eisensalz) in derselben Weise wie das 3- oder 2-Chlorid dargestellt, um zu der reinen Säure zu gelangen. Aus Benzol oder Eisessig zugespitzte, platte Nadeln vom Schmelzpunkt 127°. Schwach gelb.

Die Festigkeit der Bindung zwischen der Sulfogruppe und dem Phenanthren scheint grösser zu sein als bei der 3-Säure, dagegen kleiner als bei der 2-Säure. Die Hydrolyse beginnt zwar bei ziemlich niedriger Temperatur (vergl. die Darstellung der Säure) aber völlige Zersetzung wird erst durch dreistündiges Erhitzen auf 230° mit der 20-fachen Menge Wasser erreicht. Die Flüssigkeit enthielt Chlorwasserstoff und Schwefelsäure. Das ausgeschiedene Phenanthren schmolz nach einer Umkristallisation aus Alkohol bei 99°.

[1] Ann. **321**: 271 (1902); L. c., Seite 50.

Phenanthren-10-sulfamid.

$C_{14}H_9SO_2NH_2$.

1,7 g Sulfochlorid wurden in 35 ccm Benzol gelöst und mit 50 ccm konzentriertem Ammoniak geschüttelt. Ein weisser, feinverteilter Körper entstand, der nicht abfiltriert werden konnte. Das Benzol wurde dann abgedampft und der Rückstand ein paar Stunden auf dem Wasserbade mit konzentriertem Ammoniak digeriert. Er konnte dann abfiltriert und gewaschen werden. Nach mehreren Umlösungen in Alkohol und endlich Alkohol mit Benzol war der Schmelzpunkt konstant 193,°5. Sehr kleine Nadeln. Ausbeute 0,7 g (rein).

I. 0,2036 g gaben (nach DENNSTEDT) 0,4840 g CO_2 und 0,0812 g H_2O.
II. 0,2018 g gaben 0,4872 g CO_2 und 0,0835 g H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{11}SO_2N$	Gef. I	Gef. II
C	65,3	64,8	65,8
H	4,3	4,5	4,6

Phenanthren-10-sulfosäuremethylester.

$C_{14}H_9SO_3CH_3$.

Diese Verbindung wurde durch 10-minutenlanges Kochen des Kaliumsalzes mit der 5—6-fachen Menge Dimethylsulfat dargestellt. Beim Zerstören des überschüssigen Dimethylsulfats mit Wasser wurde aber ein grosser Teil des Esters wieder verseift, weshalb die Ausbeute gering wurde. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol wurde der Ester als weisse Blätter und Prismen mit dem Schmelzpunkt 106° erhalten.

0,1955 g gaben (nach DENNSTEDT) 0,4764 g CO_2, 0,0819 g H_2O und 0,1684 g $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{12}SO_3$	Gef.
C	66,1	66,5
H	4,4	4,7
S	11,8	11,8

Phenanthren-10-sulfosäureäthylester.

$C_{14}H_9SO_3C_2H_5$.

In analoger Weise wie der Methylester dargestellt und aus Alkohol umkristallisiert. Weisses Kristallpulver vom

Schmelzpunkt 108°. Da dieser Schmelzpunkt mit dem des 3-Sulfosäureäthylesters zusammenfällt und, da das Ausgangsmaterial sehr wohl mit Kaliumphenanthren-3-sulfonat verunreinigt sein konnte, wurde den Schmelzpunkt zweier Mischproben von diesem Ester mit 3-Ester verschiedenen Ursprungs bestimmt. Beide verflüssigten sich wenig über 80° und waren unter 100° völlig geschmolzen.

0,2037 g gaben (nach DENNSTEDT) 0,5021 g CO_2, 0,0961 g H_2O und 0,1648 g $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{14}SO_3$	Gef.
C	67,1	67,2
H	4,9	5,3
S	11,2	11,1

Umlagerung des Ammoniumphenanthren-10-sulfonats durch Erhitzung.

Die Tatsache, dass einige 10-Sulfonate zu klaren Flüssigkeiten schmelzen, indem sie ein wenig Rauch abgeben, schien mir einer näheren Untersuchung wert zu sein. Und da das Ammoniumsalz bei niederer Temperatur als das Kalzium- oder Silbersalz der Veränderung anheimfiel, wurde dieses Salz für weitere Versuche gewählt.

Verschiedene Rückstände von Salzen und freier Säure wurden durch Bleinitrat in Bleisalz übergeführt, dieses von etwas Bleisulfat befreit und dann durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die so erhaltene Säure lieferte mit Ammoniak das hier angewandte Salz.

5,07 g Ammoniumsalz (wasserfrei) wurden in einem Platintiegel zusammengepackt und in einem Blechturme, der gewöhnlich zum Abrauchen von Schwefelsäure und Ähnlichem gebraucht wird, erhitzt. Ein Thermometer war mit der Kugel in dem Tiegel angebracht und der Turm mit einer Asbestscheibe bedeckt, die einen Ausschnitt für das Thermometer hatte. Wenn die Temperatur auf 235—240° gestiegen war, rauchte das Salz bedeutend und begann an der Tiegelwand zu schmelzen. Es wurde einige Male umgerührt und die Temperatur auf 250—255° gesteigert. Jetzt schmolz das letzte Salz. Die Temperatur wurde noch etwa 15 Minuten auf 250—260° gehalten. Während dieser Zeit wurde die Anfangs ziemlich leichtflüssige, chokoladebraune Schmel-

ze bedeutend zäher. Die Erhitzung bewirkte einen Gewichtsverlust von 0,56 g.

Die Schmelze wurde dann in warmes Wasser gebracht, das einen Teil ungelöst liess. Dieser wurde abfiltriert, gewaschen und dann mit heissem Alkohol ausgezogen, der alles ausser etwas schwarzen Schmutz löste. Das Gewicht des in Alkohol löslichen Körpers war 0,82 g. Aus Alkohol kristallisiert er in Blättern, die bei 99° schmelzen, und mit Pikrinsäure gibt er in Alkohollösung orangegelbe Nadeln, die bei 144,°5 schmelzen. *Er ist somit Phenanthren.*

Bei dieser Sachlage scheint es ja sehr wahrscheinlich, dass die Reaktion

$$2\,C_{14}H_9SO_3NH_4 = C_{14}H_{10} + C_{14}H_8(SO_3NH_4)_2$$

sich abgespielt hatte und es galt, das disulfosaure Ammonium nachzuweisen.

Die wässrige Lösung der Schmelze, mit welcher eine gleiche aus einem Vorversuche mit 1 g Ammonium-10-sulfonat vereinigt wurde, gab nach Einengen einen gräulich silberglänzenden Brei aus kleinen Blättern, die abgesaugt und umkristallisiert wurden. Nun ziemlich grosse Blätter mit unregelmässigen Grenzen. Luftgetrocknet 1,12 g. Wie die Analyse zeigt, ist dieses Salz jedoch nicht das erwartete Disulfonat sondern ein Monosulfonat. Es war wasserfrei.

0,2552 g über Schwefelsäure getrocknet gaben 11,1 ccm Stickgas bei 18° und 746,2 mm.

	Ber. für $C_{14}H_9SO_3NH_4$	Gef.
N	5,1	5,0

Der am nächsten liegende Gedanke war ja nun, dass hier unverändertes Ausgangsmaterial vorliege; auch das Aussehen des Salzes widerspricht dieser Annahme nicht. Indessen enthielt es kein Kristallwasser, verhielt sich auch beim Erhitzen ungleich dem 10-Salz, indem es sich erst bei völliger Verkohlung ein wenig verflüssigte und eine sehr aufgeschwellte Kohle nachliess.

Das Salz wurde nun in Kaliumsalz übergeführt, vom welchen 0,73 g erhalten wurden, und dieses mit Dimethylsulfat gekocht. Der entstandene Methylester wurde in Methylalkohol aufgenommen und mit Tierkohle gekocht. Ausbeute 0,27 g. Nach einer Umkristallisation aus Methylal-

kohol wurde der Ester als eine schneeweisse Masse kleiner, beiderseitig zugespitzter Nadeln erhalten, die bei 96—98° schmolzen. Bei nochmaliger Bestimmung des Schmelzpunktes des im Kapillärröhrchen erstarrten Präparates wurden auch die Schmelzpunkte 85—87° und 102° erhalten. Alle anderen Schmelzeigentümlichkeiten des 2-Esters wurden ebenfalls beobachtet. Ein Gemisch dieses Esters mit 2-Methylester sinterte bei 97° und schmolz bei 100,°5—101°, die Schmelze erstarrte leicht und schmolz zum zweiten Mal bei 101°. Ein Gemisch dieses Esters mit 10-Methylester schmolz dagegen 73—85° und konnte nicht zum Erstarren gebracht werden. *Es liegt somit Phenanthren-2-sulfosäuremethylester vor.*

Das Vorkommen von Phenanthren in der Schmelze kann aber kaum erklärt werden ohne die Annahme, dass auch Disulfosäure gebildet wird. Die Mutterlaugen des 2-Ammoniumsulfonats wurden daher durchgesucht und es gelang auch, nach Abscheiden von weiterem Monosulfonat, das Disulfonat zu finden. Durch Zusatz von Alkohol wurde einen Niederschlag erhalten, der teilweise in verdünntem Alkohol löslich war; der kleine Rest löste sich leicht in Wasser und erwies sich als Ammoniumsulfat. Die alkoholisch-wässrigen Filtrate wurden eingeengt und mit viel Alkohol versetzt. Beim Abkühlen kristallisierten sehr kleine, flimmernde Kristalle, die wohl Ammonium-, nicht aber Sulfation enthielten. Die Analyse zeigt, dass *Ammoniumphenanthrendisulfonat vorliegt.*

0,1398 g bei 170° getrocknet gaben 9,3 ccm Stickgas bei 18° und 753,4 mm.

	Ber. für $C_{14}H_8(SO_3NH_4)_2$	Gef.
N	7,5	7,7

Somit ist bewiesen, dass Ammoniumphenanthren-10-sulfonat beim Erhitzen teils in 2-Ammoniumsulfonat umgelagert wird, teils in Phenanthren und disulfosaures Salz zerfällt.

Ähnliche Umlagerungen der Sulfosäuren unter der Einwirkung von Säuren, besonders Schwefelsäure, sind sehr oft wahrgenommen, dass aber auch ein trockenes Salz solchen Umlagerungen anheimfallen kann, ist, so viel ich gefunden habe, nicht früher bekannt. Das nächste Analogon findet man wohl bei sauren Sulfaten und ätherschwefelsau-

ren Salzen organischer Basen, die zuweilen durch blosses Erhitzen in Sulfosäuren übergeführt werden können.

Es wurde nun versucht, die erhaltene Disulfosäure zu charakterisieren. Aus der Mutterlauge des analysierten Disulfonates konnten noch 0,25 g Ammoniumsalz als kleine Blättchen erhalten werden. Diese wurden mit 0,6 g Phosphorpentachlorid im Ölbade erwärmt. Erst über 100° begann die Reaktion, und die Masse wurde auf 160°—170° gehalten bis die Gasentwicklung aufgehört hatte. Nach Behandeln mit Wasser und Trocknen konnten aus Eisessig sehr kleine Nadeln erhalten werden, die bei hoher Temperatur zersetzt wurden. Der Zersetzungspunkt wurde bei verschiedenen Bestimmungen bei 300°, 296—97° und 295° gefunden.

Wenn man eine Vermutung über die Konstitution der Disulfosäure aussprechen wollte, müsste man wohl zunächst daran denken, dass die eine Sulfogruppe den ursprünglichen Platz innehat, die andere den, welcher bei der Umlagerung besetzt wird, und dass somit die Säure als *10-, 2- oder 7-Disulfosäure* zu bezeichnen wäre.

Oxydationsversuche mit Phenanthren-10-sulfonaten.

Um den Gehalt an 10-Sulfonat in verschiedenen Mischungen von Kalisalzen, die der Darstellungsart halber das 10-Salz enthalten sollten, zu bestimmen, wurden die Mischungen in Eisessig mit Chromsäure oxydiert. Die Erwartung war nun, dass das 10-Salz in Chinon, die anderen Sulfosalze in chinonsulfosaure Salze übergehen sollten. Beim Vermischen mit Wasser sollte dann das Chinon als unlöslicher Niederschlag erscheinen, während die sehr leichtlöslichen Kaliumphenanthrenchinonsulfonate in der Lösung bleiben sollten. *Von Phenanthrenchinon wurde keine Spur erhalten.*

Dieses eigentümliche Verhältnis wurde auf die Gegenwart von anderen Salzen zurückgeführt und es wurden somit Oxydationsversuche mit »künstlichen» Mischungen von 10- und 3-Salzen angestellt. Dabei wurden die Salze in kochendem Eisessig gelöst und mit etwa der anderthalbfachen Menge trockener, kristallisierter Chromsäure allmählich versetzt. Dann wurde noch etwa eine Viertelstunde gekocht und die Lösung in viel Wasser gegossen.

In dieser Weise wurden nun Mischungen aus 10-Natriumsalz (aus 10-Bromphenanthren) und 3-Kaliumsalz mit folgenden Resultaten oxydiert:

1 Teil 10-Salz und 0 Teilen 3-Salz: Dicker orangegelber Niederschlag.
1 » » » ½ » » : Niederschlag.
1 » » » 1 » » : Geringer Niederschlag.
1 » » » 2 » » : Fast kein Niederschlag.
1 » » » 4 » » : Kein Niederschlag.
1 » » » 9 » » : Kein Niederschlag.

Auch bei viel kräftigerer Oxydation wurde dasselbe Resultat erhalten: 0,2 g 10-Salz und 0,5 g 3-Salz wurden mit 3,0 g Chromsäure versetzt und 25 Minuten gekocht. Kein Niederschlag.

Dieses Ergebnis beruht nicht etwa darauf, dass das Chinon in dem Reaktionsgemisch gelöst ist oder, dass es zerstört wird, denn werden Mischungen von Phenanthrenchinon oder Phenanthren mit 5 oder 4 Teilen 3-Salz in derselben Weise oxydiert, bekommt man dicke Niederschläge von Chinon.

Die ungemischten 10-Salze geben zwar einen reichlichen Niederschlag, dieser entspricht aber gar nicht der gesamten Salzmenge. Versuche sind mit verschiedenen Materialen angestellt worden: mit Natriumsalz aus 10-Bromphenanthren, mit dem ursprünglichen Kaliumsalz (aus Eisensalz) und mit Kaliumsalz aus der nicht aus Benzol umkristallisierten Säure. Der Kleinheit der in Arbeit genommenen Salzmengen wegen war es schwierig, prozentisch ziemlich bedeutende Verluste an Chinon, das fest am Filtrum haftete, zu vermeiden, und die Resultate sind deshalb etwas schwankend. Es wurden 10—35% der berechneten Chinonmenge gefunden. Nur ein Versuch, der mit besonderer Sorgfalt und mit besonders reinem Material gemacht wurde, mag hier näher beschrieben werden.

0,70 g Natriumsalz aus Säure, die aus Benzol umkristallisiert war, wurden in 26 ccm kochendem Eisessig gelöst und mit etwas mehr als 1 g trockener, kristallisierter Chromsäure allmählich versetzt. Nach 5-minutenlangem Kochen wurde die Lösung in zwei Hälften geteilt und die eine gleich mit 400 ccm Wasser vermischt. Die andere Hälfte wurde, nach weiterem Zusatz von etwas Eisessig, noch eine halbe

Stunde gekocht und darauf in ebensoviel Wasser gegossen. Nach einigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurden die beiden Flüssigkeiten bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Die Niederschläge wurden dann auf über Schwefelsäure getrockneten und gewogenen Filtra genommen, gewaschen und an der Luft und über Schwefelsäure getrocknet. Beide Niederschläge wogen 0,09 g anstatt wie berechnet 0,26 g. Dieses Ergebnis zeigt, dass ungenügende Oxydation nicht der Grund der schlechten Ausbeute an Chinon sein kann, denn die Ausbeute müsste da bei der längere Zeit gekochten Hälfte grösser sein. Die Löslichkeit des Chinons spielt auch keine grössere Rolle. 100 g Wasser lösen nämlich bei gewöhnlicher Temperatur nicht 0,01 g Chinon. Schüttelt man das schwach essigsaure und chromhaltige Filtrat nach dem Chinon mit Äther aus, zeigt es sich, dass nur höchstens 0,024 g Chinon in einem der obigen Filtrate enthalten waren.

Eine Salzbildung zwischen Chinon und Chromsäure kann auch kaum der Grund der geringen Ausbeute an Chinon sein, denn die bekannten Salze des Chinons werden von Wasser zersetzt. Übrigens weist folgender Versuch darauf hin, dass besondere Verhältnisse bei der Oxydation der Phenanthren-10-sulfonate obwalten.

1 g 10-Bromphenanthren wurde, in 20 ccm Eisessig gelöst, mit 1,5 g trockener, kristallisierter Chromsäure allmählich versetzt und darauf noch eine Viertelstunde gekocht. Dann konnte bei rohem Arbeiten 0,70 g ausgefälltes Chinon gewonnen werden. Berechnet 0,81 gr.

Die Gedanke liegt da am nächsten, dass Diphenanthrylderivate entstehen. Solche sind von WERNER[1] beschrieben und entstehen eben bei der Oxydation von einfachen Phenanthrenderivaten. Ein solches Zusammentreten einfacherer Körper zu »Bis-derivaten» bei der Oxydation ist ja übrigens auf anderen Gebieten oft wahrgenommen worden z. B. Bisphenyltert.-butylpyrazolon von WAHLBERG.[2]

Es wurde auch ein Versuch gemacht, die etwaige Diphenanthrylverbindung zu fassen. 6 g Kaliumsalz wurden in oben beschriebener Weise oxydiert. Das Reaktionsgemisch wurde behufs Reduktion der überschüssigen Chromsäure mit Alkohol erwärmt und erst dann in Wasser gegos-

[1] Ann. **322**: 171 (1902).
[2] Ark. f. kemi etc. **4** N:o 15: 5 (1911). Ber. **44**: 2074 (1911).

sen. Die Ausbeute an Chinon war diesmal nur 10%. Das Chrom wurde mit Ammoniak gefällt und das Chromhydrat abfiltriert. Das Filtrat war rot, etwa wie Kaliumbichromatlösung. Nach starkem Einengen fiel beim Erkalten eine undeutlich kristallinische, braunrote Masse aus. (Ausbeute 1,1 g.) Diese wurde in Wasser gelöst und mit verdünter Kalilauge versetzt, wobei Ammoniak entwich. Das entstandene Kaliumsalz wurde mit Dimethylsulfat in Methylester übergeführt, der nach Kochen mit Tierkohle und aus Methylalkohol umkristallisiert goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkte 109° darstellte. Mit diesem Ester wurde eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt.

0,3604 g Substanz brachten, in 13,72 g Eisessig gelöst, eine Schmelzpunktserniedrigung von 0°,386 hervor, woraus sich das Molekulargewicht 259 berechnet.

Nach Wegkochen des meisten Eisessigs kristallisierte der Ester bedeutend weniger gelb aus und zeigte den Schmelzpunkt 108°. Er brachte auch keine Depression in dem Schmelzpunkte des Phenanthren-10-sulfosäuremethylesters zustande, war somit ein von Phenanthrenchinon verunreinigter 10-Ester.

IV. Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenanthren bei gewöhnlicher Temperatur.

Einleitung.

Sulfonierungsversuche sind natürlich auf Grund der ausserordentlichen Bedeutung der Sulfosäuren sowohl in wissenschaftlicher als auch technischer Hinsicht mit beinahe allen aromatischen Körpern gemacht worden und in einigen Fällen sind die Bedingungen nach verschiedenen Seiten hin variiert und deren Einfluss studiert worden. In der Literatur findet man jedoch auffallend wenige wirklich systematische Untersuchungen über den Verlauf der Sulfonierung. Einige der neuesten und meist exakten mögen hier in aller Kürze erwähnt werden.

Von rein physikalisch-chemischem Standpunkte aus ist

diese Reaktion von FULDA[1] studiert worden, der Chinolin und Phenol sulfoniert hat und von MARTINSEN,[2] welcher mit *p*-Nitrotoluol gearbeitet hat. Hier über die in einer Anzahl von Kurven angegebenen Resultate des ersteren zu berichten, würde zu weit führen. Der letztere hat in Lösung in grossem Überschuss an Schwefelsäure sulfoniert und dabei den Reaktionsverlauf mit Hinsicht auf die organische Substanz wenigstens anfangs dem einer Reaktion erster Ordnung am nächsten entsprechend gefunden. Die Geschwindigkeitskonstante ist von auch sehr geringen Zusätzen (SO_3, H_2SO_3) in aussergewöhnlich hohem Grade abhängig und wächst bei 10° Temperaturerhöhung um 100—150%. Die Resultate dieser Untersuchungen würden vielleicht exakter geworden sein, falls sie mit einer Untersuchung der Reversibilität der Sulfonierungsreaktion unter den in Frage kommenden Umständen kombiniert worden wären.

Wenigstens bei höherer Temperatur werden ja die Sulfosäuren unter der katalysierenden Einwirkung der Wasserstoffionen sehr rasch hydrolysiert.

Seit HOLLEMAN[3] seine eleganten Methoden ausgearbeitet, die verschiedenen Isomeren in einer Mischung quantitativ zu bestimmen, haben er und POLAK[4] die Sulfonierung von Benzolmonosulfosäure (in Form von Bariumsalz) mit rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure bei verschiedener Temperatur untersucht und die gegenseitigen Mengen der gebildeten Meta- und Paradisulfosäuren bestimmt. Hierbei kam unter anderem zum Vorschein, dass diese Isomeren ineinander verwandelt werden, indem nach Erreichung des Gleichgewichts das Gemisch aus etwa $^1/_3$ *p*-Säure und $^2/_3$ *m*-Säure besteht, und dass die direkte Bildung von *p*-Säure in der schwächeren Schwefelsäure rascher vor sich geht als in der rauchenden. Zu gleichem Resultate in Bezug auf das Gleichgewicht zwischen Meta- und Parasäure sind auch BEHREND und MERTELSMANN[5] gelangt. Diese haben ausserdem bewiesen, dass Quecksilber und in geringerem Grade auch Eisen sowohl die Bildung von *p*-Säure als auch die

[1] Z. f. physikal. Ch. **6**: 490 (1890).
[2] Z. f. physikal. Ch. **62**: 713 (1908).
[3] Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern. Leipzig. 1910.
[4] Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern. Leipzig. 1910. S. 78.
[5] Ann. **378**: 352 (1911).

Umlagerung zwischen den beiden Säuren in beiden Richtungen katalysieren. Von besonderem Interesse ist ferner, dass die Natriumsalze der beiden Disulfosäuren bei gleicher Behandlung, welche bei den freien Säuren nur obenerwähnte Gleichgewichtslage zustande bringt, Benzol-1-3-5-trisulfosäure geben.

Endlich hat EUWES[1] den Einfluss der Sulfonierungszeit, der Temperatur und verschiedener Zusätze bei der Sulfonierung von Naphtalin zu α- nur β-Monosulfosäure studiert. Bei 80° entsteht reine α-Säure, bei Steigerung der Temperatur immermehr β-Säure bis bei etwa 150° ein Gleichgewicht zwischen beiden eintritt, was wahrscheinlich auf einer Hydrolyse der beiden Säuren beruht. Das Vorhandensein von Wasser katalysiert auch die Erreichung des Gleichgewichtes sehr stark, was Quecksilber dagegen in diesem Falle gar nicht tut, auch Blei nicht. Zusatz von SO_3 befördert die Entstehung von Disulfosäuren, P_2O_5 von Sulfonen, erhöhte Temperatur beides.

In jüngster Zeit ist noch eine Untersuchung über diesen Gegenstand erschienen, von HOLLEMAN und CALAND[2] über Sulfonierung des Toluols, wobei die Temperatur, die Konzentration und die Menge der Säure variiert und die Mengen von Ortho-, Meta- und Parasäure bestimmt worden sind. Ferner ist mit Chlorsulfonsäure sulfoniert und der Einfluss von Zusätzen studiert worden. Kalium-, Quecksilber- oder Silbersulfat brachte keine wesentliche Änderung hervor. Auch haben sie die reziproke Umwandlungen von *o*- und *p*-Toluolsulfosäure messend verfolgt.

Die im Vorhergehenden verschiedentlich zitierten Arbeiten WERNER's und seiner Schüler haben in ziemlich hohem Grade die qualitative Seite der Verhältnisse bei der Sulfonierung von Phenanthren bei höherer Temperatur und mit Säuren von verschiedener Stärke klargemacht, zum wenigsten was die hierbei gebildeten Monosulfosäuren anbelangt. Die Resultate sind, REKNER,[3] dass 2- und 3-Sulfosäure immer gebildet werden, die erstere wahrscheinlich mehr, je höher die Temperatur ist, und dass 10-Säure hauptsächlich bei niedrigerer Temperatur gebildet wird und vollständig ver-

[1] Rec. trav. chim. Pays-Bas **28**: 298 (1908); Z. Bl. 1909 II: 1560.
[2] Ber. **44**: 2504 (1911).
[3] L. c., S. 11.

schwindet, wenn diese 120° übersteigt. J. KUNZ[1] hat auch eine quantitative Schätzung der verschiedenen Mengen der Isomeren versucht und dabei gefunden, dass bei 130° Sulfosäuren gebildet werden, welche 23 g Kalium-2-sulfonat und 37 g Kalium-3-sulfonat, sowie 80 g Disulfonate geben. Alle diese Salze entsprechen indessen nur 70 von den 100 g Phenanthren, welche sulfoniert worden sind. Durch Sulfonierung bei 95° würden 12 g 2-Sulfonat, 25 g 3-Sulfonat und 25 g 10-Sulfonat gewonnen werden. Das heisst, die Temperatursteigerung von 95° auf 130° sollte nur zufolge haben, dass die 10-Säure direkt oder indirekt zu 2- und 3-Säure umgelagert wird. Aber da man im letzteren Falle die Menge der Disulfonate nicht kennt und auch nicht weiss, wo das restierende Phenanthren hingekommen ist, so ist dieser Schlussatz sehr unsicher. Wie weiter unten gezeigt wird, werden bei 120°—130° viel mehr Disulfosäuren gebildet als bei 95°—100°, weshalb man vielleicht eher annehmen sollte, dass es in erster Hand die 10-Sulfosäure ist, welche weiter zu Disulfosäure sulfoniert wird und deshalb verschwindet. Indessen mag auch auf die Umlagerung des 10-Ammoniumsulfonates beim Schmelzen hingewiesen werden.

Was jedoch, da es gilt, Material zum Studium der Monosulfosäuren zu bekommen, von Wichtigkeit ist, ist die Bildung von Disulfosäuren auf ein Minimum herabzupressen. Da man a priori erwarten konnte, dass ein höherer Wärmegrad die Entstehung solcher begünstigen würde, habe ich einige Versuchsserien bei gewöhnlicher Temperatur gemacht. Und da, soweit ich habe finden können, keine systematischen Untersuchungen über die Sulfonierung von Kohlenwasserstoff in fester Form gemacht worden sind, d. h. über diese Reaktion in heterogenem System, habe ich bedeutend mehr Arbeit auf diese Versuche verwendet, als für das Erreichen des erwähnten Zieles nötig gewesen.

Was ich untersucht habe, ist also die gegenseitige Menge von Mono- und Disulfosäuren, welche zu verschiedenen Zeiten bei Änderung 1. der Schwefelsäuremenge, 2. der Feinverteilung des Phenanthrens, 3. der Zusätze von a) Wasser, b) Schwefeltrioxyd, c) Quecksilber gebildet worden sind. Ausserdem habe ich ein paar Bestimmungen bei höherer Temperatur gemacht.

[1] L. c., S. 34.

Zu einer Bearbeitung von exakt reaktionskinetischem Standpunkte aus eignet sich das erhaltene Material nicht. Die Verhältnisse sind zu sehr verwickelt. Es entstehen mindestens 3 verschiedene Monosulfosäuren, welche vielleicht alle und mit verschiedenen Schnelligkeiten weiter zu vielen, verschiedenen Disulfosäuren sulfoniert werden. Aber eine gewisse Allgemeinvorstellung über die quantitativen Verhältnisse bei der Sulfonierung in heterogenem System, speziell von Phenanthren, erhält man doch.

Versuchsmethoden.

Die Versuche sind mit demselben Phenanthren (Schmelzp. 96°) KAHLBAUM's ausgeführt worden, welches zum grössten Teile zu den in den vorhergehenden Kapiteln geschilderten Untersuchungen (vergl. S. 17) verwendet worden ist, und mit reiner konzentrierter Schwefelsäure von 1,84 spez. Gewicht ausgeführt. Die Versuchsserien zerfallen in zwei Gruppen.

In der ersten Gruppe, I—VI, ist das Phenanthren in seinem ursprünglichen Zustande der Feinverteilung, in dünnen, unregelmässigen Blättern von im allgemeinen einigen Zehntel Millimeter Grösse, angewendet worden. In eine Menge von kleinen Kolben wurde in jedem derselben 10,00 g Phenanthren eingewogen, worauf die Säure in der Mensur gemessen oder abgewogen und hinzugegossen wurde. Der Inhalt wurde umgeschüttelt, die Kolben mit Uhrgläsern bedeckt und im Laboratoriumszimmer stehen gelassen. Besonders im Anfang wurden sie sehr oft umgeschüttelt. Zu bestimmten Zeiten wurden dann Kolben genommen und ihr Inhalt in etwa 1 l Wasser ausgespült. Das Phenanthren, welches sich nicht gelöst hatte, wurde abfiltriert, gewaschen, an der Luft getrocknet und gewogen. Von dem Filtrat, auf 2 l verdünnt, wurden 200 ccm abgemessen, welche noch mehr verdünnt und unter Kochen mit Bariumcarbonat neutralisiert wurden. Kochendheiss filtriert. Danach wurde der Niederschlag noch ein paar Mal ausgekocht und mit heissem Wasser gewaschen, bis die vereinigten Filtrate gewöhnlich 1 l überstiegen. Diese wurden dann in einer gewogenen Schale bis zur Trockenheit verdunstet, die Bariumsalze bei

160°—180° getrocknet und gewogen. Die ganze Salzmasse wurde darauf von der Schale losgemacht, im Agatmörser gerieben und gut gemischt. Dann wurde im Platintiegel eine bei 160°—180° getrocknete Probe von 0,35—0,40 g abgewogen. Durch Abrauchen mit Schwefelsäure wurde das Salz in Bariumsulfat übergeführt, welches geglüht und gewogen wurde.

In der zweiten Gruppe, der Versuchsserien VII—XIV, wurde Phenanthren angewendet, welches durch Reiben im Porzellanmörser zu Mehl pulverisiert worden ist. Die Säure gleicher Art wie in der vorigen Gruppe wurde durch Titrieren als 96,6 % H_2SO_4 enthaltend befunden. Auf Zentigramm abgewogene Mengen Phenanthren und Säure mit oder ohne Zusätze wurden in einer Flasche mit eingeschliffenem Pfropfen eingeschlossen und die Masse so gut wie möglich umgerührt. Darauf wurde die Flasche an der Achse in einem Thermostat mit Temperatur von etwa 20° festgemacht und langsam rundum gedreht. Zu gewissen Zeiten wurden der Flasche vermittelst eines weiten Glasrohres Proben von 3—5 g entnommen, welche in ein Wägeglas mit eingeschliffenem Pfropfen gebracht und genau gewogen wurden. Die Probe wurde dann in Wasser gelöst und nicht sulfoniertes Phenanthren auf im Exsikkator getrockneten und vorher gewogenen Filtren gesammelt, die später im Exsikkator zu konstantem Gewichte getrocknet wurden. Das Filtrat, auf ungefähr 300 ccm verdünnt, wurde in einem Erlenmeyerkolben zum Kochen gebracht. Nach Zusatz von ein bis zwei Tropfen Phenolphtalein wurde nun Barytwasser (19,2 g Barium per l) in so kleinen Portionen zugegeben, dass die Lösung die ganze Zeit im Kochen erhalten werden konnte, bis die Flüssigkeit gerade rot wurde.

Die rote Farbe wurde dann durch tropfenweisen Zusatz von 1%-iger Schwefelsäure eben zum Verschwinden gebracht. Danach Filtrieren, Auskochungen u. s. w., ganz wie im ersten Falle.

Unter der Voraussetzung, dass die Salzmischung nur aus Bariummono- und disulfonat besteht, lässt sich nun ihre Zusammensetzung auf Grund der Bariumbestimmung nach der Formel

$$x = \frac{2902 - 100\,a}{7{,}93}$$

berechnen, wo

x den Prozentgehalt Bariummonosulfonat der Mischung bedeutet.

a ist der gefundene Prozentgehalt Barium in der Salzmischung.

Der Disulfonatgehalt ist also (100—x) %.

Da man vorher die ganze Bariumsalzmasse, welche aus 1 g Phenanthren (in der ersten Gruppe) oder aus einem bekannten Bruchteil der ganzen Sulfonierungsmasse, die also homogen angenommen, (in der zweiten Gruppe) gewonnen worden ist, gewogen hat, kann nun leicht berechnet werden, wie viel Salze in jedem Falle 10 g ursprünglich vorhandenem Phenanthren entsprechen. Und durch die Kenntnis des Prozentgehaltes Mono- und Disulfonat kann ja ferner deren absolute Menge berechnet werden. Wenn wir also die aus 10 g Phenanthren erhaltene Anzahl Gramm Monosulfonat m nennen und die Anzahl Gramm Disulfonat d, so kann ferner das Phenanthren, welches diesen Quantitäten Bariumsalzen entspricht, f_m und f_d, nach den Formeln:

$$f_m = 0{,}5563\ m;\ f_d = 0{,}3748\ d$$

bestimmt werden.

Vorher hat man ja auch die Menge Phenanthren, welche als nicht sulfoniert aus 10 g ursprünglich vorhandenen Phenanthrens (erste Gruppe) oder aus einem bekannten Bruchteile der ganzen Sulfonierungsmasse (zweite Gruppe) nachgeblieben, gewogen. Im letzteren Falle macht man durch einfache Regeldetri eine besondere Berechnung wie viel das nicht sulfonierte Phenanthren gewogen haben würde, wenn von Anfang an 10 g Phenanthren vorhanden gewesen und das ganze Gemisch in Wasser getan und filtriert worden wäre. Diese Quantität in g ausgedrückt wird als f bezeichnet.

Träfen nun keine Nebenreaktionen ein und wären die Arbeitsmethoden vollkommen, so würde man also bekommen:

$$f_m + f_d + f = 10\ \text{g},$$

in Wirklichkeit wird die Summe immer weniger als 10, ein Teil Phenanthren ist weg, dieser Teil wird im folgenden f_r genannt.

Fehlerquellen. Genauigkeit.

Anfänglich mag darauf hingewiesen werden, dass das Phenanthren nicht absolut rein war,[1] Schmelzp. 96° anstatt 99°, und dass keine Analyse der »reinen» Schwefelsäure gemacht worden ist. Aber da jedenfalls keine allgemeingültigen Resultate von dieser Untersuchung (vergl. S. 98) erwartet werden können, und sie in erster Linie darauf hinzielt, über die Verhältnisse beim Arbeiten gerade mit den im Handel zugänglichen Reagenzien und mit praktisch anwendbaren Methoden Bescheid zu geben, was auch in dem folgenden beachtet werden muss, hat dies keinerlei Bedeutung.

Die Quellen zu Fehlern liegen teils in den Arbeitsmethoden selbst, teils in dem Umstande dass ausser der Bildung von Mono- und Disulfosäuren auch andere Reaktionen stattfinden können.

In den Serien der ersten Gruppe dürfte in der Masse eine gewisse Neigung zu Heterogenität vorgeherrscht haben, denn das Phenanthren will an die Oberfläche auffliessen und hier dürften sich da bei der Reaktion gebildete Sulfosäuren und Wasser gesammelt haben, und da das Medium äusserst viskos war, durch Diffusion nicht nennenswert verbreitet worden sein, weshalb es der Schwefelsäure vielleicht nicht immer gelungen ist, mit voller Kraft zu wirken. Diesem Übelstande suchte ich durch häufiges Umschütteln abzuhelfen, und je weiter die Sulfonierung fortschritt, d. h. je weniger Phenanthren nachblieb und je mehr viskos die Masse wurde, desto leichter war es, das nachgebliebene Phenanthren gleichmässig verteilt in der Masse zu halten. Ferner haben die Serien I und III, deren Kolben nur mit Uhrgläsern bedeckt waren, mit der Zeit etwas Wasser aus der Luft aufgenommen. Dass dies jedoch nicht allzuviel Bedeutung gehabt, sieht man bei einem Vergleiche zwischen der letzten Bestimmung in der Serie I (28,86 % Ba in der Salzmischung) und der Serie II (29,28 % Ba), welche ebenso lange (40 Tage) im geschlossenen Kolben gestanden.

Bei der zweiten Gruppe der Versuchsserien habe ich

[1] Die hauptsächlichen Verunreinigungen sind wahrscheinlich Anthracen (vergl. Annalen **321**: 333), Fluoren (beim Bromierung erhält man nämlich ein wenig Bromfluoren) und Carbazol (vergl. Monatsh. **32**: 715).

versucht, den erwähnten Übelständen zu entgehen, teils durch ständiges Umrühren und teils durch Arbeiten im geschlossenen Gefäss. Irgendwelche vollständige Homogenität konnte indessen auch hier nicht immer erzielt werden. Diese Serien sind mit weniger Schwefelsäure und feinerem Phenanthren gemacht worden, weshalb die Masse bisweilen teigig war. Die Rotation der Flaschen konnte hier keinen so grossen Einfluss auf die Vermischung ausüben, aber war diese von Anfang an gut bewerkstelligt, so hielt sich das Phenanthren doch ziemlich gut verteilt.

Hier machte sich jedoch ein anderer Umstand geltend. Die Masse zeigte in gewissen Serien nach einer Zeit Neigung, sich in mehreren Phasen aufzuteilen, welche sich als verschiedenfarbige Schlieren und als eine *wasserklare, verhältnismässig leichtfliessende Flüssigkeit* bemerkbar machten. Diese Flüssigkeit, welche nur in sehr geringer Menge auftrat, wurde bei einer Gelegenheit besonders untersucht, und hat sich als eine *sehr starke Schwefelsäure* ohne nennenswerte Beimischung von Sulfosäuren erwiesen. Es ist klar, dass dieses Verhältnis sehr nachteilig auf das Resultat einwirken würde, da ja das ganze Verfahren in der zweiten Gruppe auf der Voraussetzung ruht, dass die Masse homogen ist, so dass eine entnommene Probe in jeder Hinsicht dieselbe Zusammensetzung wie die ganze Masse hat. Durch kräftiges Umrühren unmittelbar vor der Probeentnahme konnte jedoch diese Bedingung annähernd verwirklicht werden. Die Unregelmässigkeit bei einzelnen Resultaten, welche sich hie und da bemerkbar macht, muss hauptsächlich eben dieser Ursache zugeschrieben werden. Eine Vorstellung über die Genauigkeit kann durch die Parallelversuche in der Serie VII erhalten werden, wo verschiedene Proben in der 4:ten Bestimmung 0,26, resp. 0,28 g nicht sulfoniertes Phenanthren gegeben haben und in der Serie VIII, wo Versuch 4 von Anfang an wiederholt wurde und 23,27 und 23,38 % Ba in der Salzmischung und 3,0 resp. 3,4 g nicht sulfoniertes Phenanthren gegeben hat.

Wenn das nicht sulfonierte Phenanthren abfiltriert wird, merkt man, dass ein Teil dasselbe Aussehen wie vor Beginn des Versuchs hat, während ein Teil bisweilen ein mehr feinverteiltes Aussehen hat, es sieht wie aus der Säurelösung von Wasser *gefällt* aus. Solches kommt besonders in den Serien

der zweiten Gruppe vor. Wenn nun das Phenanthren gewaschen wird, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert, beginnt dieses feinverteilte Phenanthren als eine schwache Trübung durch das Filtrum zu gehen, weshalb das Waschen nicht zu weit getrieben werden darf. Im Filtrate fällt jedoch auf jeden Fall bei weiterer Verdünnung, sogar ohne Verdünnung nach einiger Zeit, ein ganz geringer Niederschlag aus, welcher bei einer Gelegenheit, Serie IX, besonders untersucht wurde. Er ist blaugrau an Farbe und wird nahezu vollständig in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung kristallisiert ein graues Kristallpulver, welches bei 90°— 95° schmilzt und keinen Schwefel enthält, weshalb sie als zum grössten Teile aus Phenanthren bestehend angesehen werden muss. Auch das, was nach dem Waschen auf dem Filtrum bleibt, ist ziemlich reines Phenanthren.

Da es also nicht vollständig gelingt, alles Phenanthren auf das Filtrum zu bekommen, wird die durch Wiegen gefundene Menge etwas zu klein. Dass dagegen das Wiegen auf im Exsikkator getrockneten Filtren an und für sich gute Resultate gibt, geht aus der Bestimmung 5 in Serie VII hervor, wo alles Phenanthren sulfoniert war. Die Flüssigkeit wurde dennoch, der Kontrolle wegen, durch ein gewogenes Filtrum filtriert. Das Filtrum wurde nun 0,001 g, entsprechend 0,006 g Phenanthren (von 10 g ursprünglich vorhandenem), vermehrt befunden, was unter der allgemeinen Fehlergrenze fällt.

Die in den Serien der ersten Gruppe angewandten Methoden, um die Schwefelsäure durch Neutralisation mit Bariumcarbonat zu entfernen, fasst in sich ein paar ziemlich grosse und immer nach der gleichen Richtung hin wirkende Fehlerquellen. Bariumcarbonat wird nämlich in Wasser von 16° zu einer Menge von 0,0186 g per Liter gelöst, und wenn auch diese Löslichkeit nicht viel mit der Temperatur steigt (sowohl Bariumsulfat als Calciumcarbonat haben sehr kleine Temperaturkoeffizienten), dürften doch beim Kochen des Bariumsulfates, welches ja da immer in Überschuss zugesetztes Bariumcarbonat enthält, so bedeutende Mengen Carbonat in Lösung gehen, dass die endlich erhaltenen Bariumsalze einen merkbar zu hohen Bariumgehalt aufweisen und also irrigerweise als weniger Monosulfonat enthaltend betrachtet werden als sie wirklich enthalten. Deshalb wurden Versuche gemacht, eine Korrektion einzuführen. Es

wurden zwei Blindversuche mit nur Schwefelsäure, 6 und 4 g, angestellt, welche auf derselben wie oben beschriebenen Weise neutralisiert wurden. Nach angemessenen Auskochungen und Verdunsten der über 1 Liter erreichenden Filtrate wurden Reste von 0,19 und 0,12 g erhalten, welche jedoch nur zu einem Teile aus Bariumcarbonat bestanden. Der grösste Teil rührte aus Verunreinigungen bei diesem her. Sie erreichen ja auch eine weit höhere Summe als von der Löslichkeit des Bariumcarbonates zu erwarten wäre. In diesen Verunreinigungen liegt also eine weitere Quelle für Fehler, welche von Bedeutung ist. Die aus den obenerwähnten Blindversuchen berechnete Korrektion erwies sich indessen als zu höchst variierenden und bisweilen unsinnigen Resultaten führend, indem die gefundenen Sulfonatmengen mehr als 10 g Phenanthren entsprechen würden. Und bei näherer Betrachtung ist dies sehr natürlich, denn bei den Blindversuchen fehlen die löslichen Bariumsulfonate, welche bei den ersten Auskochungen des wirklichen Versuches der Flüssigkeit eine grosse Konzentration von Bariumionen geben, welche die Löslichkeit des an und für sich schon schwerlöslichen Carbonates zurückdrängen. Also würde nur in den späteren Auskochungen, wo das meiste Sulfonat bereits entfernt ist, sich die Löslichkeit des Carbonates geltend machen.

Um die Unsicherheit aus dem Wege zu schaffen, welche das Carbonat und seine Verunreinigungen also für die Resultate mitsichführt, ging ich für die Entfernung der Schwefelsäure auf die Anwendung von Barytwasser über. Das Barytwasser war aus destilliertem Wasser und reinem, umkristallisiertem Hydrat hergestellt und die ganze Zeit frei von Carbonat. Der Niederschlag besteht nun also nur aus Bariumsulfat, welches bedeutend schwerlöslicher ist als das Carbonat (bei 18° 2,3; bei 34° 2,9 mg pr Liter). Da ferner die Löslichkeitsherabsetzung auf Grund des, besonders anfangs, in grosser Menge vorhandenen Bariumsulfonates recht gross sein muss, dürfte der Bariumsulfatgehalt in der Salzmischung verschwindend klein werden.

Um eine wirkliche Vorstellung von der Fehlerhaftigkeit in den mit Carbonat neutralisierten Serien zu bekommen, sind die 3:ten und 4:ten Bestimmungen in Serie VII teils

mit Carbonat, teils mit Hydrat ausgeführt worden und haben folgende Resultate gegeben.

Best. 3. Die aus der Flasche entnommene Probe wurde in Wasser gelöst und zur Hälfte geteilt. Die eine Hälfte wurde mit Carbonat neutralisiert, die andere mit Hydrat.

Best. mit Carbonat: 18,2 g Salze, 24,32 % Ba, 59 % Monosulfonat.
» » Hydrat: 17,6 g » 23,61 % Ba, 68 % »
Differenz 9 %

Best. 4. Zwei verschiedene Proben wurden aus der Flasche entnommen und jede für sich bearbeitet.

Best. mit Carbonat: 18,5 g Salze, 23,97 % Ba, 63 % Monosulfonat.
» » Hydrat: 18,7 g » 23,53 % Ba, 69 % »
Differenz 6 %

Hieraus geht hervor, *dass die mit Carbonat neutralisierten Serien mit den übrigen nicht direkt vergleichbar sind;* der Monosulfonatgehalt muss in jenen um ungefähr 7 % vermehrt werden. Da sie indessen gegenseitig gut vergleichbare Resultate aufweisen, habe ich sie hier mitgenommen.

Die nächste Fehlerquelle liegt in der Schwierigkeit, aus dem Bariumsulfate die Bariumsulfonate vollständig auszulösen. Trotz der gründlichen Auskochungen erhält man bei erneutem Auskochen ein Filtrat, welches mit Schwefelsäure eine deutliche, obgleich zwar sehr schwache Trübung gibt. Ein fortgesetztes Auskochen mit neuen Wassermengen würde in zu hohem Grade sein Volumen vermehren und dadurch neue Fehlerquellen einführen. Erwähnte Fehlerquelle hat im übrigen hier keine Bedeutung, wie gleich bewiesen werden soll. Das beim Neutralisieren der Serie VII, Bestimmung 7, erhaltene Bariumsulfat wurde auf Kohlengehalt untersucht. 1,1302 g des bei 180° getrockneten Sulfates wurden in einem Schiffe im Sauerstoffstrome geglüht und das gebildete Kohlendioxyd in Kalilauge aufgenommen und gefunden, dass es 0,0628 g wiegt, was 1,5 % Kohle im Sulfate entspricht. Da man nun keinerlei Veranlassung hat, anzunehmen, dass äusserst schwerlösliche Bariumdisulfonate vorkommen, kann man bis auf weiteres annehmen, dass der ganze Kohlengehalt von Monosulfonat herrührt, das Sulfat würde also etwa 3% Monosulfonat enthalten. Die ganze Menge des Sulfates in

diesem Versuche erreicht 2,5 g, hier würden also 0,08 g Monosulfonat vorhanden sein, berechnet auf 10 g ursprünglich vorhandenes Phenanthren, 0,8 g. Aus der Tabelle können wir berechnen, dass in diesem Falle 11,3 g Monosulfonat und 8,9 g Disulfonat gebildet worden sind. Legt man nun 0,8 g Monosulfonat zu, so würde man 58 % Monosulfonat bekommen anstatt der in der Tabelle aufgegebenen 56%. Diese Differenz von 2% überschreitet bereits die allgemeine Fehlgrenze nicht. Ausserdem muss beachtet werden, dass, falls die ungelösten Salze aus sowohl Mono- als Disulfonat bestehen, der Unterschied geringer wird. Ferner mag darauf hingewiesen werden, dass ein Teil oder der ganze gefundene Kohlengehalt sehr wohl auf Phenanthren beruhen kann, welches durch das Filtrum geht. Dieses wird im Bariumsulfate aufgesammelt. Wenn man in dem angeführten Falle annimmt, dass aller Kohlenstoff von Phenanthren herstammt, würde ihre Menge 0,4 g erreichen, oder gerade so viel als weggekommen ist.

Was schliesslich die Bariumbestimmung betrifft, kann sie nach der angeführten Methode sehr scharf ausgeführt werden. Die grösste Fehlerquelle liegt in dem Einwiegen des Salzes in den Tiegel, das stark getrocknete Salz ist nämlich sehr hygroskopisch. Die Bestimmungen an derselben Salzmischung differieren indessen niemals mehr als um 0,1—0,15 %. Da nun der Unterschied im Bariumgehalt zwischen Disulfonat und Monosulfonat in runder Zahl nur 8% ausmacht, bedeutet doch ein Fehler von 0,1 % in der Bariumbestimmung 1,25 % im Monosulfonatgehalt in der Salzmischung. Aber da die übrigen Umstände auf jeden Fall keine grössere Genauigkeit als ± etwa 2% zulassen, habe ich keine extra Massnahmen für das genauere Einwiegen des Salzes als notwendig erachtet.

Dieses über die Fehlerquellen in der angewandten Methode, die ja zuäusserst auf die Voraussetzung ruht, dass keine anderen Reaktionen als die Bildung von Phenanthrenmono- und disulfosäuren stattfinden. Diese Voraussetzung ist jedoch nicht streng erfüllt. Polysulfosäuren scheinen zwar nicht gebildet zu werden, da nicht einmal in den Serien mit grossem Überschuss an Schwefelsäure und mit ausserordentlich langer Sulfonierungszeit der Bariumgehalt der Salzmischung den im Bariumdisulfonat übersteigt. Die Serie II scheint

zwar diesem in gewissem Grade zu widersprechen, aber der Überschuss liegt nahezu innerhalb der Fehlergrenze und ein zu hoher Bariumgehalt war auf Grund der Neutralisierung mit Carbonat zu erwarten (vergl. S. 105). Ich habe nicht mit Sicherheit die Bildung von Sulfonen konstatieren können. Sulfosäuren aus Sulfonen würden möglicherweise einigermassen vorkommen können.

Die einzige Nebenreaktion, welche deutlich zutage tritt, ist eine oxydierende Einwirkung der Schwefelsäure, welche dabei selbst zu Schwefeldioxyd reduziert wird. Ein scharfer Geruch von solchem macht sich bereits von Anfang an geltend. In welchem Grade sein Vorhandensein im Sulfonierungsgemisch auf die Reaktion einwirkt (vergl. MARTINSEN's Untersuchung, S. 94) ist unmöglich zu sagen, das hat auch keine praktische Bedeutung, da das Sulfonieren von Phenanthren immer mit Entwicklung von Schwefeldioxyd verbunden ist.

Da es mir von Interesse schien zu ermitteln, wie tief diese Oxydation in das Phenanthrenmolekül eingreift, habe ich folgendes Experiment gemacht. In einem Kolben von $^1/_2$ l wurde Phenanthren und Schwefelsäure getan, worauf der Kolben mit kohlensäurefreier Luft gefüllt und geschlossen einen Tag stehen gelassen wurde. Darauf wurde die Gasmischung ausgetrieben, musste ein kleines Waschgefäss mit 30% Wasserstoffsuperoxydlösung für die Fortschaffung des Schwefeldioxydes passieren und wurde in Barytwasser hineingeleitet, welches hierbei absolut nicht getrübt wurde. Das Waschgefäss enthielt eine bedeutende Menge Schwefelsäure. Es ist also deutlich, dass die Oxydation das Molekül nicht vollständig zerstört, da kein Kohlendioxyd abgespalten wurde.[1] Mann könnte sich also denken, dass die Oxydation bis zur Diphensäure,[2] aber nicht weiter geht. Jedoch mit Hinsicht auf die kräftige Oxydation, welche nötig ist, um das Phenanthrenchinon weiter zu oxydieren, ist es glaubhafter, dass es Chinon und Chinonderivate sind, welche gebildet werden. Dies wird auch durch die Farbe der Sulfonierungsmasse wahrscheinlich gemacht. Phenanthrenchinon löst sich

[1] ŒCHSNER DE CONINCK, Comptes rendus **137**: 263 (1903) hat eine geringe Kohlensäureentwicklung gefunden, gibt doch keine Temperatur oder sonstige Umstände an.

[2] Eine Bildung von einem Diphensäurederivat ist in der Tat von SCHMIDT und KÄMPF beobachtet. Ber. **36**: 3748 (1903).

nämlich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe mit einem Anstrich von braun (»moosgrün») auf; wird die Lösung erwärmt, so wird sie allmählich immer mehr braun bis zu einem klaren rotbraun. Rotbraun wird sie auch, wenn eine geringe Quantität Wasser unter kräftigem Abkühlen zugesetzt wird oder allmählich, falls rauchende Säure verwendet wird.[1] Grün und braun sind auch die Farben, welche bei der Sulfonierungsmasse am öftesten wiedergefunden werden. Siehe unten. Irgendwelche nennenswerte Quantität Chinonsulfosäuren kann es indessen hier nicht geben; denn die Bariumsalze sind bräunlich gelb oder nahezu weiss, ein Gehalt an Chinonsulfonat sollte ihnen eine rote oder braune Farbe geben. Das Chinon ist auch sehr schwer zu sulfonieren, aus einer Schwefelsäurelösung wird es durch sehr viel Wasser als ein hellgelber Niederschlag ausgefällt, und es ist deshalb möglich, dass der Kohlengehalt des Bariumsulfates teilweise von Phenanthrenchinon herrührt.

Auf jeden Fall spielt diese Oxydation als Fehlerquelle wahrscheinlich nur eine untergeordnete Rolle.

Die Grösse, welche in erster Linie bestimmt wird, der Prozentgehalt Mono- und Disulfonat in der Salzmischung, kann, aus hier oben angeführten Gründen, im allgemeinen nicht näher als auf ± 2% angegeben werden und ist deshalb nur in ganzen Prozenten ausgerechnet. Es lohnt sich da im allgemeinen auch nicht, die gefundenen oder berechneten Salz- und Phenanthrenmengen mit mehr als einer Dezimale anzugeben. Wiegungen und Berechnungen sind jedoch überall mit mehreren Dezimalen durchgeführt worden, und erst in dieser Zusammenstellung ist eine Abrundung geschehen.

Die Versuchsreihen.

Hier mögen der Bequemlichkeit halber die Bezeichnungen noch einmal angeführt werden. (Vergl. Seite 100.) Überall gilt, dass die Zahlen sich auf 10 g von Anfang an anwesendes Phenanthren beziehen.

m + d = Gewicht des Bariumsalzgemisches.
a = Sein Gehalt an Barium in%.

[1] Diese Beobachtungen stimmen wohl mit der Existenz eines grünen und eines roten Phenanthrenchinonsulfates. Ber. **35**: 343 (1902) und **41**: 2570 (1908).

x = Sein Prozentgehalt an Bariummonosulfonat.
f_m = Die Anzahl dem Monosulfonat entspr. Gr. Phenanthren.
f_d = Die Anzahl dem Disulfonat entspr. Gr. Phenanthren.
f = Die Anzahl Gr. direkt gewogenes, unsulfoniertes Phenanthren.
f_r = Die Anzahl Gr. verkommenes Phenanthren
($f_r = 10 - (f_m + f_d + f)$).

Erste Gruppe.

Nicht zerkleinertes Phenanthren; über das Verfahren siehe Seite 98.

Serie I.

Auf je 10 g Phenanthren 30,0 ccm (55 g) Schwefelsäure. Eine Erwärmung trat nicht ein. Die Kolben mit Uhrgläsern bedeckt.

Die Flüssigkeit ziemlich leicht beweglich.

N:o	Sulfonierungszeit in Tagen	m + d	a	x	f_m	f_d	f	f_r	Farbe	Anmerkungen
1	1/3	15,1	26,63	30	2,5	4,0	2,6	0,9[1]	In dünnen Schichten rot	
2	1	18,9	26,58	31	3,2	4,9	0,9	1,0[1]	Rot-violett	
3	2	21,0	26,76	29	3,3	5,6	0,3	0,8[1]	„	
4	7	23,9	27,99	13	1,7	7,8	0,0	0,5	Rot	
5	16	24,4	28,41	8	1,1	8,5	0,0	0,4		
6	40	25,1	28,86	2	0,3	9,3	0,0	0,4	Rotbraun	

Serie II.

50 g Phenanthren und 150 ccm Schwefelsäure, also *dieselben Mengenverhältnisse wie in I.* Der Kolben war aber luftdicht verschlossen. Um eine Erwärmung zu vermeiden, wurde der Kolben anfangs in Wasser gestellt. — Eine 6,04 wiegende Probe wurde verarbeitet.

N:o	Sulfonierungszeit in Tagen	m + d	a	x	f_m	f_d	f	f_r	Farbe	Anmerkungen
1	42	25,7	29,28	—3	0,0*	9,7	0	0,3		* Nach 100 % Disulfonat berechnet

[1] Bei den ersten Bestimmungen wurde nicht 0,1 der Sulfonierungsmasse in Arbeit genommen, sondern die ganze Masse; die grössere Schwierigkeit den Bariumniederschlag völlig von den Sulfonaten zu scheiden, tritt in dem grösseren Verluste an Phenanthren hervor.

Serie III.

Auf je 10 g Phenanthren 15 ccm (27,6 g) Schwefelsäure. Keine merkbare Erwärmung. Ein ziemlich schwerbeweglicher Brei, anfangs braun, nach 3 Stunden so gut wie schwarz. Die Kölbchen mit Uhrgläsern bedeckt.

N:o	Sulfonierungszeit in Tagen	m + d	a	x	f_m	f_d	f	f_r	Farbe	Anmerkungen
1	1/3	11,4	25,12	49	3,1	2,2	4,1	0,6[1]	Rot	
2	1	14,2	24,95	51	4,0	2,6	2,8	0,6[1]	Blaugrün	
3	2	16,8	24,97	51	4,7	3,1	1,6	0,6[1]	Blaugrün m. Stich in Violett	
4	4	18,1	24,99	51	5,0	3,3	0,8	0,9[1]	Indigo-violett	
5	7	20,0	25,27	47	5,1	4,0	0,6	0,3	Blaugrün	
6	10	20,6	25,48	45	5,1	4,3	0,3	0,3	Blaugrün m. Stich in Violett	
7	16	20,8	25,31	47	5,4	4,2	0,2	0,2	Violett m. Stich in Blaugrün	Die Sulfonierungsmasse beginnt sehr dickflüssig zu werden. Ist nicht mehr ganz homogen.
8	25	21,5	25,77	41	4,8	4,8	0,1	0,3	Blaugrün. undurchsichtig	
9	40	21,8	25,86	40	4,8	4,9	0,1	0,2	Violett m. Stich in Blaugrün	
10	60	21,8	25,96	39	4,6	5,0	0,0	0,4	Undurchsichtig	

Serie IV—VI.

Drei vereinzelte Versuche mit sehr langer Sulfonierungszeit, 500 Tage.

IV. Auf 50 g Phenanthren 150 g Schwefelsäure, also *auf 10 g Phenanthren 30 g Schwefelsäure.* Der Kolben stand die ganze Zeit nur mit einem Propfen aus Watte verschlossen. Die Säuren nahmen also Wasser auf. Die Zunahme an Gewicht war in dem ersten Monat etwa 1 g, während der ganzen Zeit 30 g.

V. 20 g Phenanthren und 25 g Säure, also *auf 10 g Phenanthren 12,5 g Schwefelsäure.* Wie *IV* aufbewahrt. Nahm im ganzen 15,5 g zu.

VI. 20 g Phenanthren und 12 g Säure, somit *auf 10 g Phenanthren 6 g Schwefelsäure*, wurden zusammengerieben und in einem luftdicht verschlossenen Topfe aufbewahrt.

Sulfonierungszeit 500 Tage.

[1] Siehe Bermerkung zu Serie I.

Serie	G Schwefelsäure auf 10 g Phenanthren	m + d	a	x	f_m	f_d	f	f_r	Farbe	Anmerkungen
IV	30	22,5	27,15	24	3,0	6,4	0,0	0,6	Grün	Fast so flüssig wie Schwefelsäure
V	12,5	13,7	24,54	57	4,2	2,2	3,0	0,6	Undurchsichtig	Ziemlich fest. Weisse Bildungen in einer dunklen Grundmasse
VI	6	8,7	24,16	61	2,9	1,3	5,4	0,4	Undurchsichtig, schwarz	Fast fest.

Zweite Gruppe.

Fein verteiltes Phenanthren. Aus grösseren Sulfonierungsmassen, die bei 20° geschüttelt sind, sind Proben von überhaupt 3 bis 4 g entnommen, die dann 2 bis 3 g Salze gegeben haben. Vergl. übrigens Seite 99. Die Säure enthielt 96,6 % H_2SO_4.

Serie VII.

30,00 g Phenanthren und 53,72 g Schwefelsäure — *auf 10 g Phenanthren 17,9 g Säure* — wurden eingewogen und gut vermischt. Die Masse wurde schnell gelbbraun, binnen 10 Minuten braun, nach einer halben Stunde fast schwarz, in dünnen Schichten hatte die Masse nach einer Stunde eine grünliche Farbe. Die beiden ersten Bestimmungen des Bariumgehaltes sind nach Neutralisation mit Bariumcarbonat gemacht, *weshalb der wirklich gefundene Monosulfonatgehalt um 7% vermehrt ist.* Die beiden folgenden Bestimmungen sind sowohl mit Carbonat (a) als mit Hydrat (b) ausgeführt. (Vergl. Seite 105).

N:o	Sulfonierungszeit in Tagen	m + d	a	x	f_m	f_d	f	f_r	Farbe	Anmerkungen
1	1/8	(11,5)	(24,53)	64	(4,0)	(1,6)	3,2	(1.2)	Deutlich grün	Ein Überkochen beim Neutralisieren bewirkt zu niedrige Salzmenge u. s. w.
2	3/8	16,0	(24,20)	68	6,0	1,9	1,9	0,2	Grün, Stich in Violett	Sehr dickflüssig
(3 a	1	18,2	24,32	59	5,9	2,8	0,8	0,5)	Blaugrün mit Stich in Violett	
b	1	17,6	23,61	68	6,5	2,1	0,8	0,6		Haftet nicht so stark am Glase wie zuvor
(4 a	2	18,5	23,97	63	6,4	2,6	0,3	0,7)	Blaugrün	
b	2	18,7	23,53	69	7,0	2,2	0,3	0,5		
5	5	19,2	23,71	67	7,1	2,4	0,0	0,5	Indigo, sehr schön	
6	13	19,9	24,24	60	6,5	3,0	0,0	0,5	Indigo, sehr schön	
7	29	20,3	24,54	56	6,2	3,4	0,0	0,4	Indigo, sehr schön	

N:o	Sulfonierungszeit in Tagen	m+d	a	x	f_m	f_d	f	f_r	Farbe	Anmerkungen
8	50	20,4	24,69	55	6,1	3,5	0,0	0,4	Indigo m. Stich in Grün	
9	80	20,6	24,80	53	6,0	3,6	0,0	0,4	Grünlich, nicht mehr klar	
10	110	20,9	24,82	53	6,1	3,7	0,0	0,2	Grau-grün	Jetzt ein deutliches Gemisch von zäher Flüssigkeit und einem festen Körper

Serie VIII.

30,00 g Phenanthren und 37,25 g Säure — *auf 10 g Phenanthren 12,42 g Schwefelsäure,* wurden vermischt und mit einem mit Quecksilber gefüllten und zugeschmolzenen Rohre als Rührer versehen. Die Wirkung dieses Rührers war doch nur eine geringe und bald wurde das Rohr zerschlagen. Dann musste die Serie von neuem begonnen werden, diesmal mit 20,00 g Phenanthren und 24,3 g Schwefelsäure, also *auf 10 g Phenanthren 12,15 g Säure.* Um die beiden Teile der Serie mit einander zu verknüpfen, wurde die letzte Bestimmung, die nach zwei Tagen im ersten Teil, im zweiten repetiert. — Die Schwierigkeit repräsentative Proben zu entnehmen, machte sich hier sehr fühlbar.

N:o	Sulfonierungszeit in Tagen	m+d	a	x	f_m	f_d	f	f_r	Farbe	Anmerkungen
1	1/8	9,3	23,56	69	3,5	1,1	5,2	0,2	Grün, mit das weisse Ph. gut sichtbar	
2	3/8	11,1	23,34	72	4,4	1,2	4,2	0,2		
3	1	12,6	23,52	69	4,7	1,5	3,5	0,3	Blaugrün	Beginnt heterogen zu werden
4 a	2	—	23,27	73	—	—	3,0	—		Grosser Teil durch Überkochen verloren gegange
4 b	2	13,1	23,38	71	5,1	1,4	3,4	0,1	Indigo	Erste Bestimmung in de neuen Serie. Heterogen. Etwas Schwefelsäure als eigene Phas ausgeschieden
5	5	12,5	23,40	71	4,9	1,4	2,1	1,6	„	Heterogen; wie oben
6	13	16,4	23,25	73	6,6	1,7	2,1	-0,4	Blaugrau	Ein ziemlich fester Klum daneben etwas Schwefelsäure
7	29	—	23,30	72	—	—	—	—	„	Probeentnahme sehr schwierig.
8	50	(17,8)	23,19	75	(7,3)	(1,7)	(1,1)	(-0,1)	„	Etwas Schwefelsäure w vorher ausgenommen, d Salzmenge u. s. w. ist da um ein wenig zu hoch.

Serie IX.

Da die Anwesenheit von Quecksilber in vielen Fällen die Sulfonierungsreaktion stark beeinflusst,[1] habe ich einen Versuch mit *denselben relativen Mengen Säure und Phenanthren* gemacht, *wie in Serie VIII*, habe jedoch auf 30 g Phenanthren und 37,3 g Schwefelsäure zuerst 0,45 g Quecksilber und, da dies sich nicht merkbar auflöste, später 0,5 g Merkurisulfat zugesetzt. Der Anwesenheit des Quecksilbers wegen ist das Aufwiegen des unsulfonierten Phenanthrens allgemein zu hoch ausgefallen, was sich in den kleinen und sogar negativen Werten des f_r zu erkennen gibt. Auch die Salzmenge $(m + d)$ wird vielleicht vom Quecksilbersalz etwas beeinflusst.

N:o	Sulfonierungszeit in Tagen	m + d	a	x	f_m	f_d	f	f_r	Farbe	Anmerkungen
1	3/8	10,8	23,41	71	4,2	1,2	4,5	0,1		Etwas Schwefelsäure ausgeschieden.
2	1	12,7	23,36	71	4,9	1,4	3,7	0,0		Nach dieser Bestimmung wurde das Merkurisulfat zugesetzt.
3	2	13,8	23,30	72	5,4	1,5	3,3	-0,2		
4	5	14,8	23,36	71	5,7	1,6	2,6	0,1	Grün mit Stich in Blau	Die Schwefelsäure scheint ein wenig abgenommen zu haben.
5	13	16,6	23,29	72	6,5	1,7	1,9	-0,1		
6	29	16,8	23,27	73	6,7	1,7	—	—	Blaugrau	Mit weisser Marmorierung.

Serie X.

Um den Einfluss des Wassers auf die Reaktion kennen zu lernen, habe ich in dieser Serie mit 90%-iger Schwefelsäure gearbeitet. 30,00 g Phenanthren wurden mit 40,1 g 90%-iger Säure vermischt. Dieses Sulfonierungsgemisch enthält dann 37,25 g 96,6 %-ige Säure, d. h. gleich viel wie die Serien VIII und IX. Also *auf 10 g Phenanthren 12,42 g 96,6%-ige Schwefelsäure und 0,94 g Wasser.* Die Wirkung dieser kleinen Wasserquantität erwies sich als eine ungeheuere. Die Masse bildete, trotz des Vorhandenseins von mehr Flüssigkeit als in VIII und IX, einen viel weniger flüssigen Brei, der erst nach zwei Tagen homogen war, wurde auch nicht zum Teil durchsichtig wie die genannten. Ungewöhnlich schwierig die Proben zu nehmen.

[1] ILJINSKY, Ber. **36**: 4194 (1903), (HOLDERMANN, Ber. **39**: 1250 (1906)), DIMROTH u. SCHMAEDEL, Ber. **40**: 2411 (1907). Siehe auch Seite 95, 96.

N:o	Sulfonierungszeit in Tagen	m+d	a	x	f_m	f_d	f	f_r	Farbe	Anmerkungen
1	3/8	weniger als 1 g	—	—	—	—	9,3	—	Hellgrau mit Stich in Blau	Der kleinen Salzmenge wegen ist keine Analyse gemacht, da die Verunreinigungen in Wasser etc. zu grosse Bedeutung erzielen.
2	2	4,2	25,11	49	1,1	0,8	8,0	0,1	Graublau	Analyse vielleicht unsicher.
3	13	7,8	24,29	60	2,5	1,2	6,2	0,1	Blau und graublau, verschiedene Flecken	
4	29	9,2	24,40	59	3,0	1,4	5,5	0,1	Blau und graublau, verschiedene Flecken	

Serie XI.

Nun wurde mit rauchender Säure sulfoniert, und zwar so, dass die gesamte Menge Schwefeltrioxyd in der Säure etwa dieselbe war wie in den in VIII, IX und X angewendeten, schwächeren Säuren. Also wurden 25 g Phenanthren mit 29 g rauchender Schwefelsäure von etwa 17% Gehalt an freiem Anhydrid vermischt — entsprechend *auf 10 g Phenanthren 11,6 g solche Säure oder 12,2 g 96,6 %-ige.* — Hierbei trat trotz Kühlung in Wasser eine beträchtliche Erwärmung ein, die das Phenanthren teilweise zu Klümpchen zusammengeschmolzen hat. Das Sulfonierungsgemisch war also von Anfang an nicht homogen.

N:o	Sulfonierungszeit in Tagen	m+d	a	x	f_m	f_d	f	f_r	Farbe	Anmerkungen
1	1/8	15,9	25,79	41	3,6	3,5	2,2	0,7	Braun m. Stich in Grün	Sehr dickflüssig, heterogen
2	2/8	15,8	25,59	43	3,7	3,4	2,7	0,2	Rotbraun	
3	1	16,5	25,63	43	3,9	3,5	2,0	0,6		
4	2	(16,3)	25,58	43	(3,8)	(3,5)	1,7	(1,0)	Braun	Durch Überkochen ging ein Teil verloren
5	5	17,6	25,44	45	4,3	3,6	1,5	0,6	Rotbraun	
6	13	17,7	25,40	46	4,5	3,6	1,6	0,3	Braungrün	In dickeren Schichten braun in dünneren grün.

Serie XII.

5,00 g Phenanthren wurden mit 4,00 g Säure, also *auf 10 g Phenanthren 8 gr Schwefelsäure,* gut vermischt und luftdicht verschlossen aufbewahrt. Am zweiten Tage wurde die homogene, fast trockene Masse umgerührt.

N:o	Sulfonierungszeit in Tagen	m + d	a	x	f_m	f_d	f	f_r	Farbe
1	5	8,65	23,25	73	3,5	0,9	5,8	−0,2	Blaugrau

Serie XIII, XIV.

Des Vergleiches halber sind auch zwei Versuche bei höherer Temperatur, auf dem Wasserbade und bei 120°—130°, gemacht worden. *Auf 10 g Phenanthren sind 12,4 g Schwefelsäure* angewandt, also dieselbe Menge wie in mehreren früheren Serien, es ist auch dieselbe Menge, die bei Sulfonierungen nach M. KUNZ für Herstellung von 3- und 2-Monosulfosäure angewandt worden ist.

XIII. 10 g Phenanthren und 12,4 g Schwefelsäure wurden im offenen Kolben auf dem Wasserbade 11 ¼ Stunde erhitzt.

XIV. 2 g Phenanthren und 2,4 g Säure wurden in einem Reagenzrohre im Ölbade während 5 Stunden auf 120°—130° (die meiste Zeit bei 125°—130°, am Ende auch ein wenig auf 132°) erhitzt.

Serie	Temperatur	Sulfonierungszeit in Stunden	m + d	a	x	f_m	f_d	f	f_r	Farbe
XIII	95—100°	11 ¼	20,1	24,62	56	6,1	3,4	0,1	0,4	Dickflüssiger grüner Sirup
XIV	120—130°	5	21,1	26,08	37	4,3	5,0	0,0	0,7	Blaugrün

Sulfonierungsversuche in Essigsäureanhydridlösung.

Auf Phenanthren in Eisessiglösung scheint Schwefelsäure kaum einwirken, in Anhydridlösung dagegen findet Reaktion statt. 10 g Phenanthren wurden in 95 g Acetanhydrid gelöst und mit 6,6 g Schwefelsäure versetzt. Durch Entnahme von Proben, die in Wasser gelöst wurden, Abfiltrieren und Wägung des Phenanthrens, wurde die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur verfolgt:

Sulfonierungszeit in Tagen	¼	1	2 1/24	5	13
Von 10 g Phenanthren sind sulfoniert	3,01	3,62	3,88	4,01	4,10.

Auf ein Molekül Phenanthren war anfangs etwas mehr als ein Molekül Schwefelsäure anwesend, schon nach 6 Stun-

den war fast alle Säure verschwunden und nach 13 Tagen konnte nicht eine Spur aufgefunden werden. Dies beruht auf die Bildung von Sulfoessigsäure.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Wenn Bestimmungen aus den Serien der ersten Gruppe zum Vergleich mit denen der zweiten Gruppe herangezogen werden, sind jene so korrigiert, dass die Prozentzahl Bariummonosulfonat, x, um 7 vermehrt ist, und die übrigen Zahlen mit diesem so erhaltenen Werte neu berechnet sind.

Sogleich fällt in die Augen, dass das Verhältnis zwischen Monosulfosäure und Disulfosäure konstant ist, solange noch unverändertes Phenanthren zugegen ist. Dies geht aus den x-Werten am deutlichsten hervor. Erst wenn alles Phenanthren aufgelöst ist, beginnt das Verhältnis sich zugunsten der Disulfosäure zu verschieben. Auf die Menge der Schwefelsäure beruht es dann:

1:o ob alle Monosulfosäure weiter zu Disulfosäure sulfoniert wird (I, II),

2:o ob ein neues Gleichgewicht erreicht wird, wenn die Schwefelsäure hinreichend mit bei der Reaktion gebildetem Wasser verdünnt worden ist (III, VII) oder

3:o ob, wenn die Schwefelsäure schon bevor das Phenanthren aufgelöst ist, so verdünnt worden ist, dass ihre Sulfonierungswirkung aufgehört hat, das konstante Verhältnis bestehen bleibt (VIII, IX).

Im Beginn der Serien kann zwar eine geringe Tendenz zur Vermehrung der Disulfosäure wahrgenommen werden, dies beruht wohl auf eine für die Hand nicht bemerkbare Selbsterwärmung in den ersten Augenblicken, die die Entstehung von Disulfosäure begünstigt.

Die *Feinverteilung* des Phenanthrens wirkt sehr stark auf die Reaktion ein. Um dies zu erläutern, führe ich die Resultate nach einen, bez. zwei Tagen der Serien I, III (mit grobem Phenanthren) und VII, VIII (mit feinem Phenanthren) an:

Serie	Schwefelsäure auf 10 g Phenanthren	Phenanthren	Sulfonierungszeit in Tagen 1. t_m	t_d	2. t_m	t_d
I	55	grob	3,9	4,4	4,2	5,0
			8,3		9,2	
VII	17,9	fein	6,5	2,1	7,0	2,2
			8,6		9,2	
III	27,6	grob	4,5	2,2	5,3	2,7
			6,7		8,0	
VIII	12,4	fein	4,7	1,5	5,1	1,4
			6,2		6,5	

Wie ersichtlich geschieht die Sulfonierung in VII schneller als in I und III trotz der in den letzteren anwesenden, viel grösseren Säuremenge. Wird jedoch die Säuremenge beim feinverteilten Phenanthren stark vermindert, so wiegt natürlich die Sulfonierung beim gröberen Phenanthren und bei mehr Säure über. Es scheint, als ob das meiste Phenanthren beim Lösen in Schwefelsäure sogleich zu Monosulfosäure sulfoniert wird; das feiner verteilte Phenanthren löst sich schneller, daher eine schnellere Bildung von Monosulfosäure, die dann mit einer geringeren Geschwindigkeit, die nicht von der Verteilung des Phenanthrens abhängt, zu Disulfosäuren weitersulfoniert wird.

Man bekommt auch verhältnismässig mehr Monosulfosäuren, je weniger Schwefelsäure angewendet worden ist, doch kann man auf diesem Wege die Ausbeute an Bariummonosulfonat nicht über 75% treiben, was einer Verwertung von 80% des sulfonierten Phenanthrens als Monosulfosäure entspricht. Weniger als 12 g Säure auf 10 g Phenanthren lohnt es sich nicht anzuwenden, die genannte Grenze ist dann schon erreicht und eine weitere Verminderung der Schwefelsäure bewirkt nur, dass mehr Phenanthren unangegriffen zurückbleibt.

Die Abhängigkeit der Ausbeuten an Mono- und Disulfosäure von *Schwefelsäuremenge* und *Sulfonierungsdauer* geht übrigens am besten direkt aus den Tabellen hervor.

Ein Vergleich zwischen VIII und IX beweist, dass *Quecksilber auf diese Reaktion keinen deutlich merkbaren Einfluss hat.*

Verwendung einer *verdünnteren Säure*, 90%, rief eine ungeheuere Verzögerung der Reaktion hervor; in 29 Tagen war noch nicht so viel Phenanthren sulfoniert wie in 3 Stun-

den mit der gleichen Menge 96,6 %-iger Säure. Auch scheint mehr Disulfosäure gebildet zu werden als mit konzentrierterer Säure. — 81 %-ige Säure scheint auch bei 100° nur sehr wenig auf Phenanthren zu wirken, sie nimmt doch eine indigo-artige Farbe an.

Mit *rauchender Säure* geht die Sulfonierung anfangs viel schneller als mit einer entsprechenden Menge konzentrierter; nach 3 Stunden ist sie etwa so weit gegangen als in 13 Tagen mit gewöhnlicher Säure, was etwa doppelt so viel ist wie in 3 Stunden mit gewöhnlicher Säure. Von 3 Stunden bis 13 Tagen geht dagegen die Sulfonierung mit rauchender Säure nur sehr wenig vorwärts. Die Reaktion scheint in der Tat schon nach 5 Tagen fast stehen zu bleiben. Die Bildung von Monosulfosäure ist zu Beginn eine relativ geringere als mit gewöhnlicher Säure, dann hält sich aber die Disulfosäure annähernd konstant, indem die Menge Monosulfosäure schwach ansteigt.

Zuletzt mag darauf hingewiesen werden, dass *erhöhte Temperatur* die Entstehung von Disulfosäuren sehr begünstigt, und bedeutet die Steigerung von 20° bis 100° dabei kaum so viel, wie die Steigerung von 100° bis 120°—130°.

Der *Verlust an Phenanthren*, f_r, beträgt im allgemeinen 3 à 5%, er scheint etwas höher zu sein, je mehr Schwefelsäure da ist und je stärker diese ist.

Betreffs *die qualitativen Verhältnisse* ist zu bemerken, dass sowohl 10- wie auch 3- und 2-Säure vorkommt und, dass bei den höheren Temperaturen ein wenig mehr von einem sehr schwerlöslichen Bariummonosulfonat, vielleicht 2-Salz auftritt.

Die *Farbe* der Sulfonierungsgemische ist zu Beginn der Reaktion grün, oder wenn viel Schwefelsäure vorhanden ist, rot oder rotbraun. Nach längerer Zeit treten oft blaue,[1] indigofarbige und violette Färbungen auf, die manchmal zuletzt wieder einer grünen Farbe Platz machen.

[1] Die Blaufärbung beruht möglicherweise auf Gegenwart von Carbazol (vergl. Monatsh. **32**: 715 (1911)).

Tryckt den 18 april 1912.

Uppsala 1912. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.